



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID



NUEVOS MATERIALES CERÁMICA – NIOBIO CON APLICACIONES BIOMÉDICAS

Memoria presentada para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

CARLOS F. GUTIÉRREZ GONZÁLEZ

Directores:

JOSÉ SERAFÍN MOYA CORRAL

JOSÉ FLORINDO BARTOLOMÉ GÓMEZ

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

Madrid 2009

A Avelina Rodríguez Suárez
1922- 2003

"Hoy las ciencias adelantan que es una barbaridad"
(La Verbena de la Paloma)

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha realizado en el Departamento de Materiales Particulados del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), bajo la dirección de los Dres. J. Serafín Moya Corral y José F. Bartolomé Gómez.

Quiero empezar expresando mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis, al Prof. J. Serafín Moya por darme la oportunidad de realizar esta tesis doctoral, sus enseñanzas y por su dedicación, y al Dr. José F. Bartolomé por su orientación, sus consejos y por su ayuda para encontrar soluciones a los problemas científicos de esta tesis.

También me gustaría agradecer a Tony Tomsia y a Eduardo Saiz la gran oportunidad que me dieron admitiéndome en su grupo de investigación en Berkeley y que encauzó mi vida en el mundo de la ciencia. Fueron 2 años que jamás olvidaré.

A Ramón Torrecillas y su grupo en Oviedo, que siempre me han recibido con los brazos abiertos y en especial a Toño por todas las horas de microscopio que hemos pasado juntos.

A M^a Carmen Muñoz y a Juan Ignacio Beltrán por los cálculos teóricos.

Al Dr. Javier Palomares por su colaboración durante la etapa final de la tesis con los experimentos de XPS.

A la gente de mi grupo, en especial a Sonia López Esteban, ya que gracias a ella y sus ánimos esta tesis ha llegado a buen fin. A Carlos Pecharromán por estar siempre disponible para ofrecer su ayuda y sus valiosos conocimientos. A los asturianos Gustavo y Teresa, hablar con vosotros siempre me ha hecho sentir más cerca de casa.

A Leticia Esteban, Raúl Pina, Antonio Esteban y Marcos Díaz, muchas gracias por los momentos compartidos y por la ayuda prestada siempre que la necesité.

Al grupo de la comida, compañeros y amigos del ICMM, Fátima, Fernando, Pedro, Rebeca, Simo, Sandra, Isabel, Virginia, Juan Ignacio, Teresita, Marian, Alex, Aldo y en especial a Rocío Costo, quien por muy negro que estuviese, siempre conseguía cambiarme a colores más claros.

A Elvira y Ramón, mis antiguo compañeros de despacho, gracias por los buenos ratos, té, charlas etc.

Mi familia ha estado apoyándome desde siempre en todo lo que he hecho y por ello tengo que agradecerles especialmente su ayuda durante los cuatro años de tesis. A mis padres, estoicos sufridores de mis malos momentos y siempre pacientes. Ahora más que nunca valoro los esfuerzos que habéis realizado. A mis abuelos y en especial a Tita, quien con su empeño ha sacado adelante a una gran familia. A David (Barcelona y Madrid nunca habían estado tan unidos hasta ahora), a Alex mi segundo hermano, a Diego por su especial apoyo durante todo este tiempo y a mis otros primos y tíos, a todos ellos, aunque alejados, siempre os he sentido muy cerca.

Por último a mis amigos, espero no olvidarme de ninguno, Modesto, Jose, Juan, Yoye, Marisela, Laura, Jonás, Francisca, Magaly, Luis, Andrea, Gemma, Víctor, Dani, Graciela, Ana, Raquel, Bea, Carmen, Emma, Ana, Eva, Andrés, Teresa. Gracias por todos los buenos momentos compartidos.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. INTRODUCCIÓN	3
1.2. BIOMATERIALES: DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN	5
1.2.1. DEFINICIÓN	5
1.2.2. CLASIFICACIÓN SEGÚN LA REACCIÓN MATERIAL-TEJIDO ORGÁNICO	6
1.2.3. CLASIFICACIÓN SEGÚN SU ORIGEN	7
1.2.3.1. Materiales biológicos	7
1.2.3.2. Materiales biomédicos	7
1.3. EL NIOBIO COMO BIOMATERIAL	20
1.4. LA ALÚMINA COMO BIOMATERIAL	22
1.4.1. FUNCIONALIZACIÓN DE LA ALÚMINA	25
1.5. LA CIRCONA COMO BIOMATERIAL	25
1.5.1. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA CIRCONA	26
1.5.2. DEGRADACIÓN DE LA CIRCONA A BAJA TEMPERATURA	29
1.5.2.1. Mecanismo de Lange et al	32
1.5.2.2. Mecanismo de Sato y Shimada	32
1.5.2.3. Mecanismo de Yoshimura et al	33
1.5.2.4. Mecanismo de Kim et al	34
1.5.2.5. Mecanismo de Livage et al	34
1.5.3. FUNCIONALIZACIÓN DE LA CIRCONA	35
1.6. MECANISMOS DE REFORZAMIENTO EN MATERIALES CERÁMICOS: AUMENTO DE LA TENACIDAD	36
1.6.1. MECANISMOS DE CORTO ALCANCE	37
1.6.1.1. Mecanismo de apantallamiento por tensiones residuales	37
1.6.1.2. Mecanismo de microfisuración	38
1.6.1.3. Mecanismo de deflexión de grieta	38
1.6.1.4. Mecanismo de transformación de fase	39
1.6.2. MECANISMOS DE LARGO ALCANCE	42
1.6.2.1. Mecanismo de ligamentos resistentes	42
1.7. OBJETIVOS	46
BIBLIOGRAFÍA	48

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA	69
2.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	69
2.1.2. DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA	69
2.1.3. ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMISIÓN DE RAYOS X (XPS)	70
2.2. MEDIDAS REOLÓGICAS	70
2.2.1 PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES	71
2.2.2. MEDIDA DE VISCOSIDADES	71
2.3. MÉTODOS DE CONSOLIDACIÓN EMPLEADOS	73
2.3.1. SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL	74
2.3.1.1. Fundamentos de la técnica	74
2.3.1.2. Ventajas de la técnica	76
2.3.1.3. Equipamiento	76
2.3.2. PRENSADO EN CALIENTE	76
2.3.2.1. Fundamentos de la técnica	77
2.3.2.2. Ventajas de la técnica	80
2.3.2.3. Equipamiento	80
2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPACTOS OBTENIDOS	80
2.4.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL	80
2.4.1.1. Microscopía óptica de luz reflejada	80
2.4.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	82
2.4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)	82
2.5. ENSAYOS MECÁNICOS	84
2.5.1. INDENTACIÓN VICKERS	84
2.5.2. FLEXIÓN EN TRES PUNTOS: DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN DE ROTURA Y EL MÓDULO DE ELASTICIDAD	87
2.5.3. MÉTODO DE INDENTACIÓN-FLEXIÓN: DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO TIPO CURVA-R	89
2.5.3.1. Fundamento Teórico	93

2.6. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE LA CIRCONA A BAJA TEMPERATURA: ENVEJECIMIENTO	100
2.7. DESGASTE	102
BIBLIOGRAFÍA	106

CAPÍTULO 3. MATERIALES DE PARTIDA

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA	115
3.1.1. ANÁLISIS QUÍMICO	115
3.1.2. DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA	117
3.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	119
3.1.4. PROCESAMIENTO DE LOS POLVOS	120
3.1.4.1. Procesamiento del polvo de niobio	120
3.1.4.2. Estudio reológico y de sedimentación	125
BIBLIOGRAFÍA	129

CAPÍTULO 4. SISTEMA 3Y-TZP/Nb

4.1. INTRODUCCIÓN	133
4.2. OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE CIRCONA/NIOBIO	134
4.2.1. PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES	134
4.2.2. SINTERIZACIÓN	134
4.3. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA DE LOS COMPACTOS OBTENIDOS	136
4.3.1. MICROSCOPIA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA DE BARRIDO	136
4.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA INTERFASE METAL-CERÁMICA	138
4.4. PROPIEDADES MECÁNICAS	139
4.4.1. RESISTENCIA MECÁNICA, MÓDULO DE YOUNG Y DUREZA	139
4.4.2. TOLERANCIA A LOS DEFECTOS	141
4.4.3. CURVA-R	143
4.4.4. INTERACCIONES GRIETA-MICROESTRUCTURA	148

4.5. ANALISIS CUANTITATIVO DEL REFORZAMIENTO	158
4.6. PROPIEDADES DE LA INTERFASE MATRIZ-METAL	161
4.7. ENVEJECIMIENTO	162
4.8. DESGASTE	167
BIBLIOGRAFÍA	175

CAPÍTULO 5. SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP/Nb}$

5.1. INTRODUCCIÓN	183
5.2. OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE CIRCONA/NIOBIO	184
5.2.2. PROCESAMIENTO DE LOS POLVOS	184
5.2.2.1. Preparación de las suspensiones	184
5.2.3. SINTERIZACIÓN	185
5.3. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA DE LOS COMPACTOS OBTENIDOS	186
5.3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	186
5.3.2. MICROSCOPIA ÓPTICA	187
5.4. PROPIEDADES MECÁNICAS	188
5.4.1. RESISTENCIA MECÁNICA, MÓDULO DE YOUNG Y DUREZA	188
5.4.2. TOLERANCIA A LOS DEFECTOS	189
5.4.3. CURVA-R	191
5.4.4. INTERACCIONES GRIETA-MICROESTRUCTURA	194
5.5. ANALISIS CUANTITATIVO DEL REFORZAMIENTO	196
5.6. ENVEJECIMIENTO	198
5.7. DESGASTE	200
BIBLIOGRAFÍA	204
CAPÍTULO 6. SISTEMA $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-ZrO}_2/\text{Nb}$	207

6.1. INTRODUCCIÓN	209
6.2. OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE ALÚMINA/NANO- ZrO_2 /NIOBIO	211

6.2.2. PROCESAMIENTO DE LOS POLVOS	211
6.2.2.3. Preparación de las suspensiones	211
6.2.3. SINTERIZACIÓN	211
6.3. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA DE LOS COMPACTOS OBTENIDOS	212
6.3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	212
6.4. PROPIEDADES MECÁNICAS	214
6.4.1. RESISTENCIA MECÁNICA, MÓDULO DE YOUNG Y DUREZA	214
6.4.2. TOLERANCIA A LOS DEFECTOS	215
6.4.3. CURVA-R	216
6.4.4. INTERACCIONES GRIETA-MICROESTRUCTURA	219
6.5. DESGASTE	221
BIBLIOGRAFÍA	225
 CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	 227
 PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA MEMORIA	 233
 ANEXO I	 237
A1.1. ANÁLISIS CUANTITATIVO DEL REFORZAMIENTO	239
BIBLIOGRAFÍA	246
 ANEXO II	 247
BIBLIOGRAFÍA	251
 ANEXO III	 253
A3.1. ENSAYOS DE PRECIPITACIÓN DE FOSFATOS DE CALCIO EN FLUIDO FISIOLÓGICO SIMULADO	255
BIBLIOGRAFÍA	258

1

Introducción y Objetivos

1.1 INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevos materiales para el cuidado de la salud y especialmente para la cirugía reconstructiva de tejidos duros (huesos y dientes) es, en la actualidad, uno de los campos de investigación más interesantes de la ciencia de materiales. El aumento de fracturas relacionadas con la osteoporosis y pérdida ósea representa actualmente uno de los mayores problemas en este campo. En el futuro, otras enfermedades como la osteoartritis, tendrán una importante repercusión en la salud de la población. Se estima que más de un cincuenta por ciento de todas las personas mayores de 60 años sufrirán enfermedades degenerativas de las articulaciones. Por tanto, esta área está experimentando un espectacular avance como consecuencia de la necesidad de tratar a un gran número de pacientes, unido al aumento de la expectativa de vida y a la obligación de asegurar a la población una mejor calidad de vida.

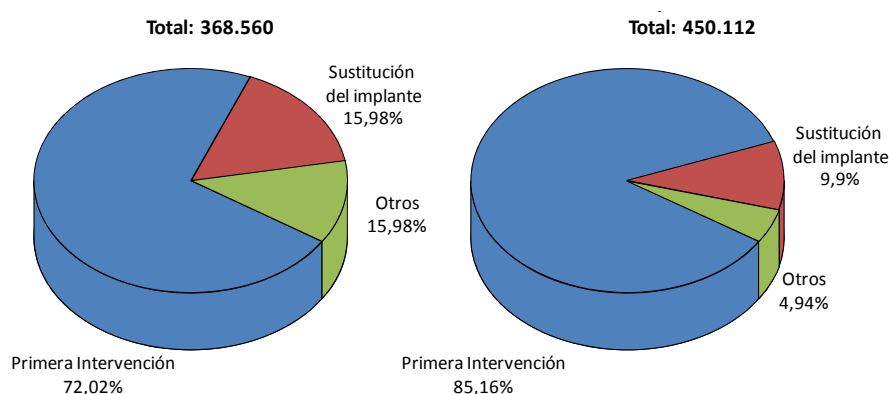


Figura 1.1. Operaciones de implante de cadera en Estados Unidos y Europa en el año 2005.

Además del importante impacto en la salud y en la calidad de vida de la población, el desarrollo de nuevos biomateriales para aplicaciones en implantes estructurales también está relacionado con aspectos económicos. Sólo en los E.E.U.U el número de sustituciones de implantes ortopédicos realizadas cada año (incluyendo rodilla, cadera, e implantes espinales) aumentó cerca de un 25% entre los años 1997-2005, pasando de 822.000 operaciones a 1,3 millones. El coste relativo a las estancias

en hospitales relacionadas con intervenciones ortopédicas asciende a 31.500 millones de dólares (11 % de los costes totales hospitalarios)[1].

En el año 2005 se realizaron más de 360.000 operaciones de cadera en Estados Unidos y más de 450.000 en Europa (Figura 1.1)[2]. En Estados Unidos, más de un 15% de las intervenciones fueron para sustituir implantes rotos o deteriorados, mientras que en Europa, este caso, representa un 10% de las operaciones.

El coste asociado a las operaciones de sustitución de cadera y rodilla en Europa fue del orden de 1.800 millones de dólares en el año 2005 y se estima que el número de intervenciones aumentará cada año entre un 4 y un 8% (Fig 1.2)[2].

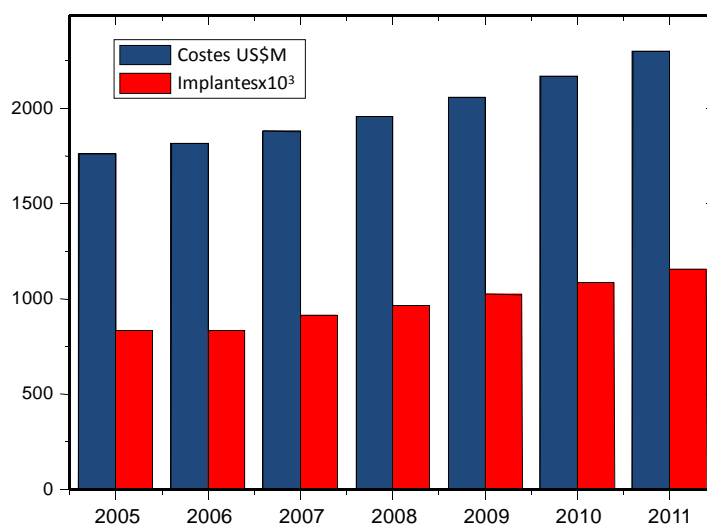


Figura 1.2. Estimación del mercado de implantes de rodilla y cadera en Europa entre los años 2005 y 2011.

Estos datos revelan la importancia del desarrollo de nuevos materiales que permitan una mayor durabilidad del implante reduciendo así los costes de las operaciones de sustitución de los mismos. En cuanto a los implantes dentales, se estima que la probabilidad de fallo durante el primer año se encuentra entre el 8 y el 3 %[3] y que cada año un 1 % de los implantes han de ser sustituidos o reparados[4]. Con aproximadamente 2 millones de nuevos implantes dentales realizados cada año en el

mundo, se calcula que el número de fallos anuales se encuentra entre 200.000 y 250.000[5].

La importancia de los biomateriales se refleja también en el número de publicaciones en este campo durante los últimos años (figura 1.3)[6]. Desde finales de los años 80 el crecimiento ha sido exponencial, revelando el interés que despierta esta área de la ciencia de materiales.

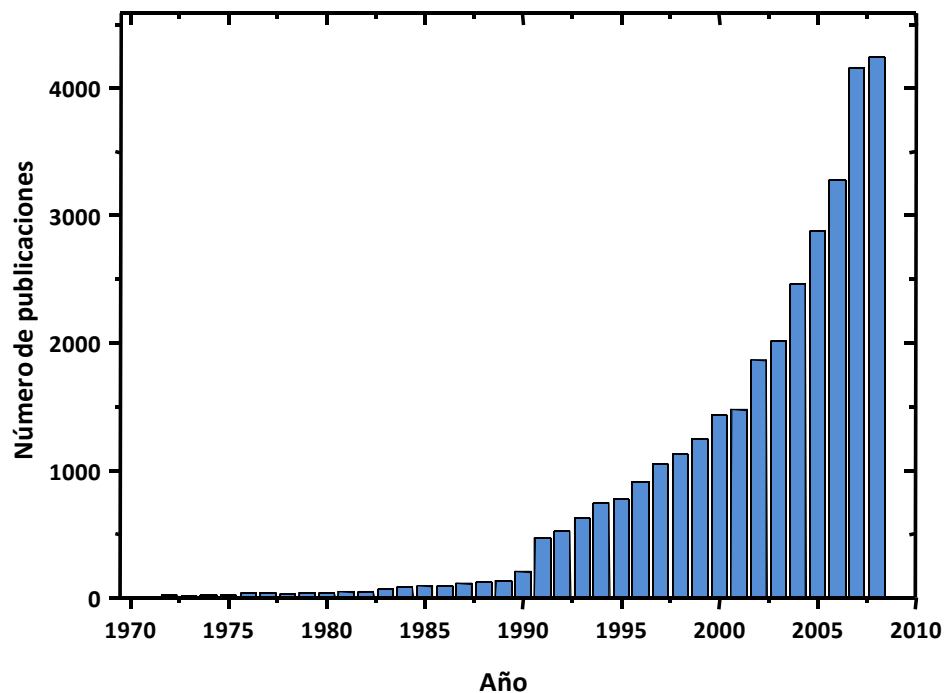


Figura 1.3. Número de publicaciones por año en el campo de los biomateriales.

1.2. BIOMATERIALES: DEFINICIÓN Y CLASIFICACIÓN

1.2.1. DEFINICIÓN

Los biomateriales son materiales naturales o artificiales que se utilizan para reemplazar o suplementar funciones de tejidos del cuerpo humano[7]. El uso de biomateriales empieza ya en la época de los egipcios. Se han encontrado ojos, orejas, dientes y narices artificiales en las tumbas de algunas momias[8]. También los chinos y los indios usaron ceras, pegamentos y tejidos para reconstruir partes del cuerpo mutiladas o defectuosas. A lo largo del tiempo, se han ido produciendo avances en los

materiales sintéticos, técnicas quirúrgicas y métodos de esterilización que han permitido el uso de los biomateriales de muy diversas formas[9]. La medicina actual utiliza una gran variedad de implantes (placas para fijaciones óseas, ligamentos artificiales, articulaciones, injertos vasculares, válvulas, lentes intraoculares, implantes dentales, etc.) y aparatos (marcapasos, biosensores, corazones artificiales, etc.) para reemplazar y/o restaurar la función del tejido u órgano deteriorado, mejorando su función, corrigiendo anomalías y mejorando así la calidad de vida del paciente.

La principal diferencia entre los biomateriales y otros tipos de materiales es su capacidad de permanecer en un ambiente biológico sin deteriorarse y sin producir daños a los tejidos circundantes[10]. Además deben tener buenas propiedades mecánicas para adaptarse a cada aplicación específica. Por consiguiente, las propiedades de un material implantable dependen de factores biológicos, mecánicos y cinéticos, lo que hace que el campo de los biomateriales sea multidisciplinar y su diseño requiera la interacción sinérgica de la ciencia de materiales, la biología, la química y la medicina.

1.2.2. CLASIFICACIÓN SEGÚN LA REACCIÓN MATERIAL-TEJIDO ORGÁNICO

Los biomateriales pueden ser clasificados según la posible reacción entre el material y el tejido orgánico vivo con el que se encuentra en contacto. De esta manera, pueden ser:

1. Biotóxicos: aquellos materiales que producen atrofias, cambios patológicos, o rechazo por parte del tejido en las proximidades del material como resultado de algún proceso químico. Por ejemplo aleaciones que contengan cadmio, vanadio y otros elementos tóxicos como carburos, metilmetacrilato o algunos aceros.

2. Bioactivos: Estos materiales se caracterizan por la formación de enlaces directos de carácter bioquímico entre el tejido y el material, permitiendo el crecimiento del primero sobre la superficie del último. Dentro de este apartado destacan la hidroxiapatita de alta densidad, los fosfatos de calcio y algunos vidrios.

3. Biodegradables: Este es el caso de los materiales en los cuales el organismo produce la disolución del mismo sin ningún tipo de toxicidad ni rechazo. Entre estos materiales destacan la hidroxiapatita porosa, las sales de fosfato cálcico, algunos vidrios y el poliuretano.

4. Bioinertes: son los materiales que no producen cambios significativos en las proximidades del tejido con el que se encuentran en contacto. La respuesta que ejerce el tejido sobre este tipo de materiales es, normalmente, la formación de una capa de recubrimiento de tejido fibroso con diferentes espesores, según el material. En este apartado se encuentran metales como el tántalo, el niobio, el titanio y los óxidos de aluminio (Al_2O_3) y circonio (ZrO_2).

1.2.3. CLASIFICACIÓN SEGÚN SU ORIGEN

Otra clasificación de los biomateriales es aquella que los divide en biológicos, en el caso de que su origen sea natural (vegetal, animal o humano) y biomédicos, en el caso de que sean de origen artificial (metales, cerámicas, polímeros o compuestos). La figura 1.4, representa una clasificación de los biomateriales en base a este criterio.

1.2.3.1. Materiales biológicos

Dentro de estos materiales se encuentran el colágeno que se encuentra en el tejido óseo adulto y en la córnea, la elastina que se halla en las arterias, ligamentos, pulmones y piel y presenta una alta resistencia a la fatiga o la quitina que forma parte de las paredes celulares de los hongos, del resistente exoesqueleto de los artrópodos (arácnidos, crustáceos, insectos) y de otros animales.

1.2.3.2. Materiales biomédicos

Dentro los materiales biomédicos existen:

(I) Biomateriales metálicos

Debido a las buenas propiedades mecánicas de los materiales metálicos biocompatibles, se han utilizado diferentes aleaciones de esta naturaleza en implantes de huesos y articulaciones. Las principales aplicaciones de estos materiales incluyen, la sustitución y/o reparación de huesos, placas para fijaciones óseas, fijaciones externas, implantes dentales, tornillos y grapas y como componentes de otras piezas como en corazones artificiales, marcapasos o catéteres.

BIOMATERIALES	
BIOMÉDICOS	BIOLÓGICOS
<u>Metales</u> Acero inoxidable. Aleaciones metálicas (Co-Cr, Ti, etc). Metales (Ta, Nb, Pt, Au, Ag), Aleaciones magnéticas.	Colágeno Elastina Quitina...
<u>Polímeros</u> Bioestables Biodegradables	
<u>Cerámicas</u> Al_2O_3 . ZrO_2 . TiO_2 . Apatita. Fosfatos de Ca. Vidrios. Carbón	
<u>Materiales compuestos</u> Matriz cerámica Matriz metálica Matriz polimérica	

Figura 1.4. Clasificación de los biomateriales

Estos materiales poseen una gran resistencia mecánica a tracción, resistencia a la fatiga, ductilidad y tenacidad en comparación con los materiales cerámicos y poliméricos. Entre los más conocidos están los aceros 316L, aleaciones de cobalto, titanio puro y la aleación Ti-6Al-4V[11-13]. Aunque estos materiales fueron desarrollados, en un principio, para aplicaciones industriales, sus propiedades mecánicas hacen que los metales encuentren aplicaciones en el campo de los biomateriales.

Sin embargo, en recientes estudios se ha visto que el principal problema que presentan los materiales metálicos es la corrosión. La corrosión de los metales se produce debido al contacto del metal con el fluido corporal salino que es altamente corrosivo. Como consecuencia de esta corrosión se liberan iones metálicos con una gran facilidad para incorporarse al torrente sanguíneo y cuyo efecto puede ser muy perjudicial[14, 15]. Esta degradación de la superficie del biomaterial metálico influye en diversos procesos fisiológicos dando lugar a la liberación de citoquinas proinflamatorias implicadas en el aflojamiento de las prótesis, reacciones alérgicas, toxicidad, etc. Por ejemplo en el caso de los aceros, los diferentes elementos que se emplean como aleantes pueden tener efectos cancerígenos y/o provocar alergias[16-18]. Especialmente perjudicial es el caso de las aleaciones de Cobalto-cromo debido al carácter tóxico de los iones de cromo que pueden pasar al torrente sanguíneo debido a la corrosión del material[19, 20] (figura 1.5).

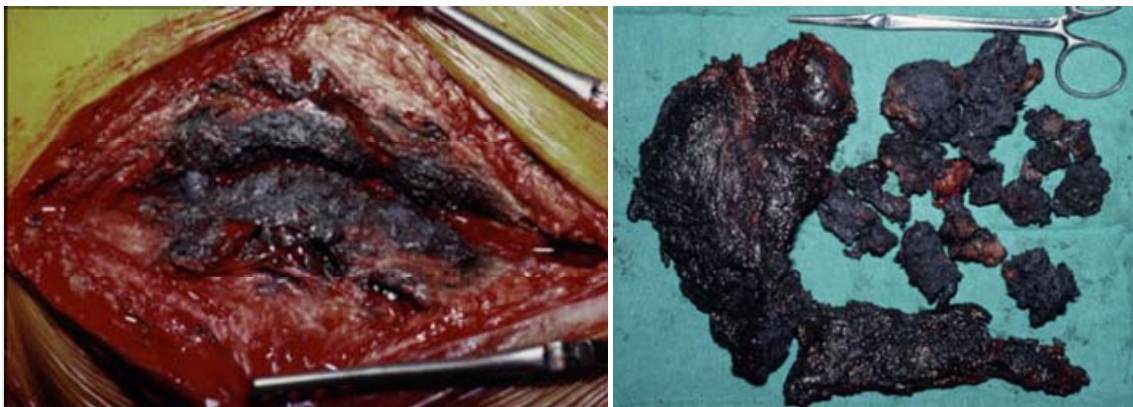


Figura 1.5. Las aleaciones de Co-Cr utilizadas en los implantes pueden liberar iones tóxicos debido a la corrosión, provocando necrosis de los tejidos circundantes y pseudo-tumores.

Por otro lado, los implantes metálicos magnéticos o no magnéticos con unas ciertas geometrías interactúan con los campos magnéticos cuando los pacientes son observados mediante la técnica de resonancia magnética causando calentamiento e incluso movimiento de los implantes. Otro problema secundario es la posibilidad de generación de artefactos en las imágenes que se producen que pueden deteriorar o hacer inviable el procedimiento de diagnóstico (figura 1.6)[21-23].

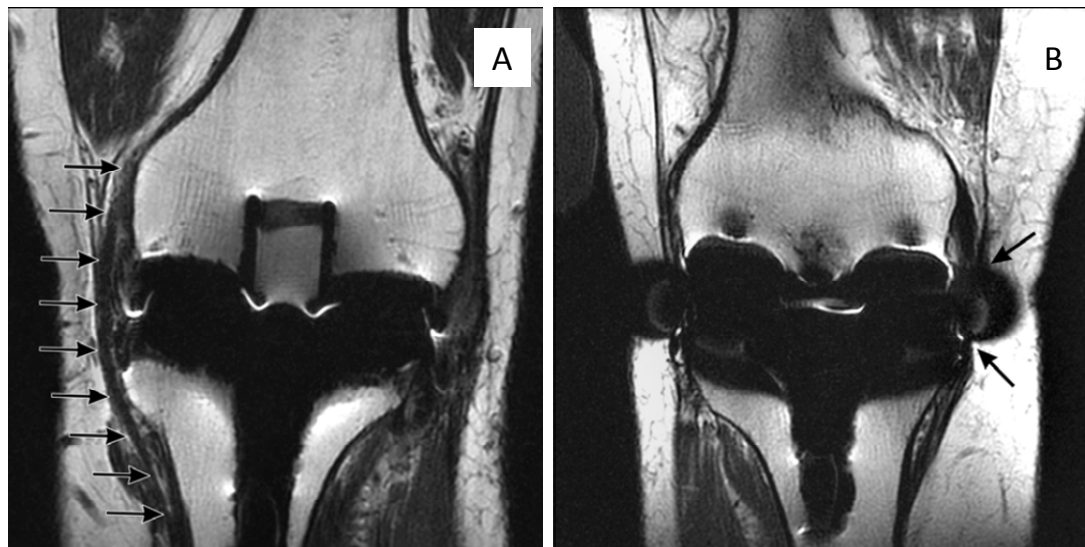


Figura 1.6. Imágenes de resonancia magnética de prótesis de rodilla. (A) Prótesis de circonio en la que la aparición de artefactos es reducida y (B) prótesis de cobalto-cromo en la que se observan artefactos metálicos en los alrededores de la prótesis indicados por las flechas negras. Imágenes reproducidas a partir de Raphael et al.[23]

(II) Biomateriales poliméricos

Los biomateriales poliméricos presentan alta ductilidad, bajo peso y fácil conformado y mecanizado. Otra propiedad importante es que se pueden presentar en forma de fibras, bloques densos, películas y geles. Sin embargo, debido a que presentan bajos módulos elásticos en comparación con el hueso, estos materiales se aplican principalmente en la sustitución de tejidos blandos como piel, cartílagos y ligamentos. Uno de los primeros materiales poliméricos usado en medicina ha sido el polietileno de alto peso molecular. Este polímero es de tipo termoplástico y está formado por cadenas de muy elevada longitud y tiene un peso molecular que varía entre $2 \cdot 10^6$ y $6 \cdot 10^6$ g/mol. Las cadenas largas, ayudan a transferir la carga de forma más efectiva lo que resulta en un material muy tenaz con una resistencia mecánica al impacto mejor que la de cualquier material polimérico termoplástico sintetizado hasta el momento. El polietileno de alto peso molecular es muy resistente a los productos químicos corrosivos con la excepción de algunos ácidos, tiene un coeficiente de fricción muy bajo ya que se caracteriza por presentar autolubricación y una elevada

resistencia a la abrasión. Las propiedades mecánicas y tribológicas de este material hacen que sea habitualmente utilizado en sustituciones de articulaciones.

Otro material polimérico muy utilizado en el campo de la medicina debido a su alto grado de biocompatibilidad con el tejido humano, es el polimetilmetacrilato. Este material se emplea principalmente como cemento óseo para fijar los implantes y remodelar el hueso desaparecido. El monómero se suministra en forma de polvo que se mezcla con un líquido para formar una pasta que se endurece gradualmente, sin embargo, aunque el polímero sea biocompatible, el monómero tiene efectos cancerígenos e irritantes[24-28].

La principal desventaja que presentan los materiales poliméricos utilizados en implantes articulares es el desgaste debido a la fricción producida entre las piezas de estos implantes[29] (figura 1.7). Este desgaste genera partículas de polímero que pueden derivar en un aflojamiento aséptico y reabsorción del tejido óseo al intentar ser fagocitadas (figura 1.8). Por otro lado existe cierta tendencia por parte de algunos polímeros a desprender ácidos perjudiciales y otras toxinas durante el proceso de disolución.



Figura 1.7. Desgaste producido sobre acetábulos de polímero en prótesis de cadera.

(III) Biomateriales cerámicos

Las cerámicas con aplicaciones biomédicas constituyen un área interesante de investigación y desarrollo para la obtención de biomateriales útiles en la fabricación y/o fijación de implantes. Las biocerámicas se introducen en una época (década de los 70) en la que comenzaban a detectarse fracasos en los biomateriales utilizados hasta ese momento, como eran el acero, aleaciones de cobalto y polimetilmetacrilato. En este sentido, la mayor contribución realizada por la utilización de estos materiales cerámicos ha sido la notable reducción del desgaste producido en los implantes articulares, siendo en la actualidad universalmente aceptado que su uso reduce drásticamente los problemas de osteólisis y aflojamiento aséptico, aumentando la vida media de los implantes y evitando así las complicaciones de una segunda o tercera intervención[30-34].

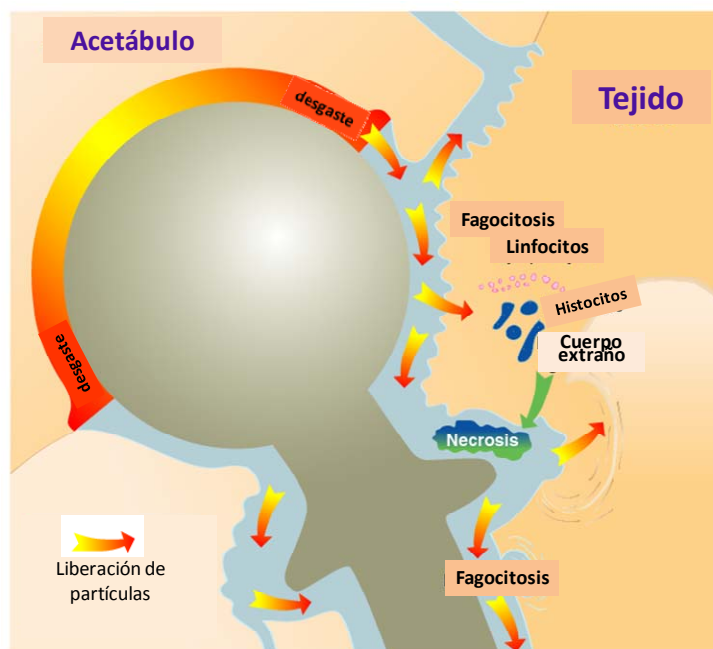


Figura 1.8. Representación esquemática del proceso de aflojamiento aséptico y reabsorción del tejido óseo.

Las biocerámicas más utilizadas en implantes articulares son la alúmina y la zircona[35, 36]. Durante los últimos años se han venido utilizando diferentes combinaciones de materiales para encontrar el par con un desgaste mínimo, de tal

forma que pudiese ser utilizado en prótesis articulares. En la gráfica de la figura 1.9 se observa una representación del desgaste que sufren estas combinaciones de materiales usadas en prótesis de cadera (acetábulo - cabeza femoral).

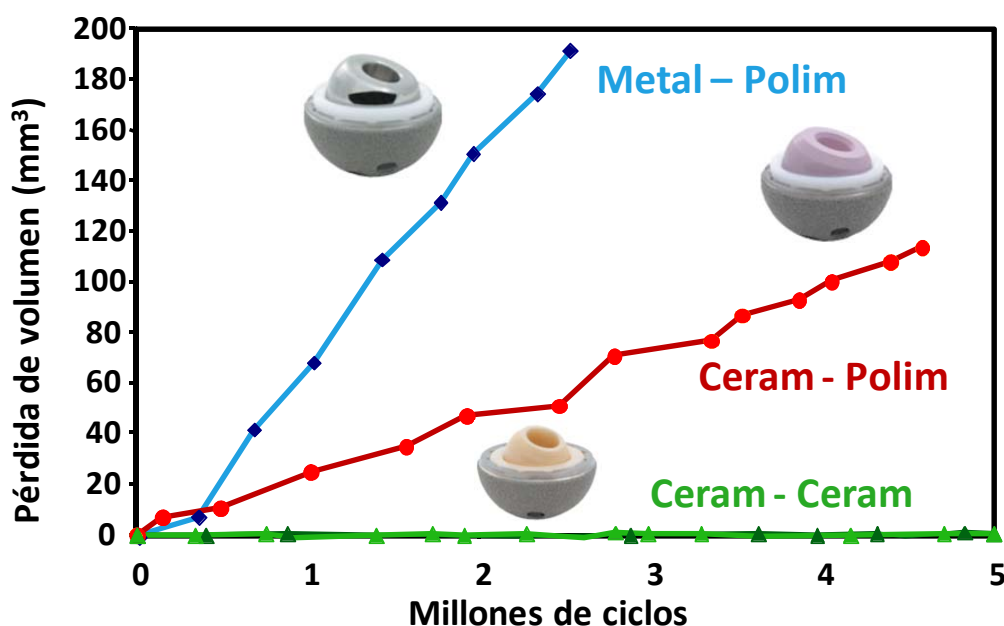


Figura 1.9. Representación esquemática del desgaste acetábulo – cabeza femoral para las diferentes combinaciones de materiales.

Como se puede observar, la combinación de metal con polímero tiene un desgaste elevado, lo que trae en consecuencia la liberación de partículas al medio que puede generar infecciones y necrosis de los tejidos circundantes[37]. Por otro lado, la combinación de la cerámica con el polímero tiene un desgaste considerablemente menor, mientras que mejor comportamiento frente al desgaste es el formado por la combinación de dos materiales cerámicos[38-41]. Aproximadamente, hoy en día se implantan un millón de caderas por año en todo el mundo, de las cuales un 25% son de cerámica (cabeza femoral) sobre polietileno (acetábulo), y un 10% son de cerámica-cerámica (cabeza femoral y acetábulo)[42]. Sin embargo, basándose en los buenos resultados clínicos y la reciente aprobación por parte de la “Food and Drug Administration” de Estados Unidos[43], se prevé un aumento del uso de prótesis de tipo cerámica-cerámica.

En cualquier caso, se ha de tener en cuenta que esta opción no resulta ventajosa en términos de resistencia mecánica y tenacidad, ya que, al tratarse de materiales cerámicos monolíticos frágiles, poseen una fuerte predisposición a la rotura catastrófica[44, 45] (figura 1.10).

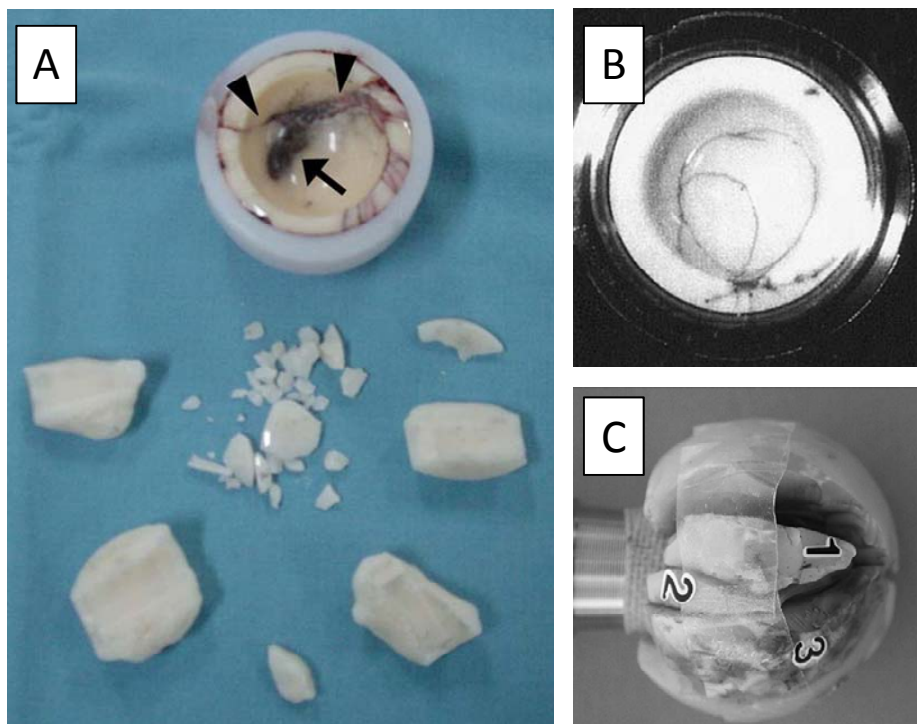


Figura 1.10. Reproducciones de casos reales de fracturas catastróficas de implantes de alúmina (A) y (B) y circonia (C). (A) Park et al.[46], (B) Maher et al.[45] y (C) Piconi et al. [47].

Durante los últimos años, se ha conseguido mejorar notablemente la reproducibilidad y la fiabilidad de estos materiales cerámicos gracias al control sistemático de los procesos de fabricación. Por otro lado, se han hecho grandes esfuerzos, y continúan haciéndose, para mejorar las propiedades mecánicas a través de una optimización de su microestructura. El principal objetivo es siempre aumentar la resistencia mecánica (resistencia a la iniciación de la grieta) y la tenacidad (resistencia a la propagación de la grieta), dos conceptos que están relacionados directamente con el comportamiento inestable de los materiales cerámicos que contienen defectos.

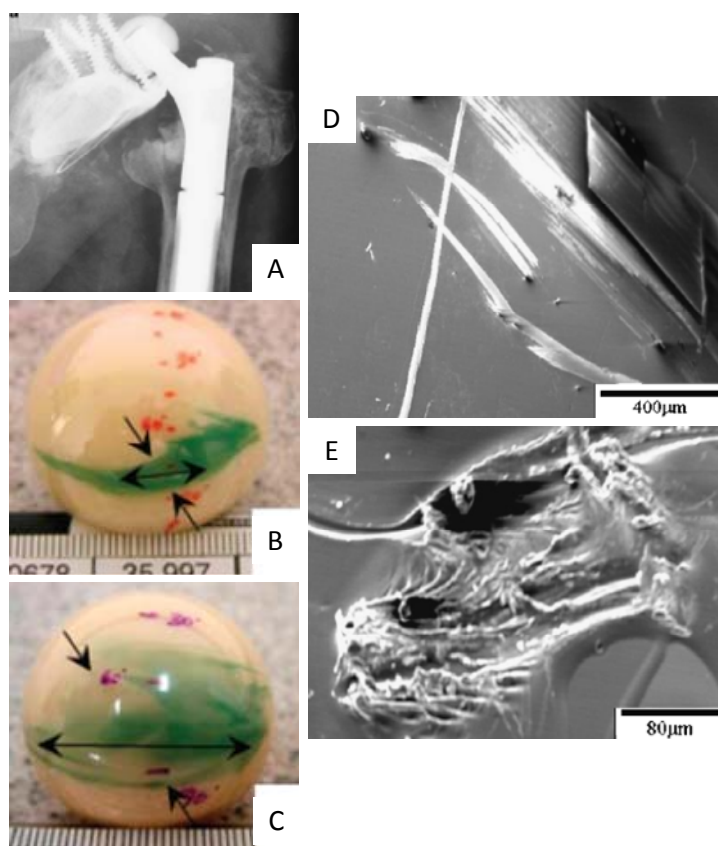


Figura 1.11. (A) Radiografía en la que se aprecia un caso de luxación de la cadera. (B) y (C), Imágenes de defectos provocados sobre cabezas femorales cerámicas. (D) y (E) micrografías de microscopio electrónico de barrido de defectos producidos sobre la superficie de implantes cerámicos. (A) reproducida a partir de Park et al.[46] (B), (C), (D) y (E) reproducidas a partir de Rahaman et al.[35].

En estudios previos, se ha mostrado que en los materiales cerámicos, la resistencia mecánica está determinada por los defectos intrínsecos que se encuentran en el interior de la microestructura y que se producen durante el procesamiento del material[47, 48], sin embargo no se ha tenido muy en cuenta las consecuencias de los defectos extrínsecos sobre la resistencia a la propagación de grieta. El material cerámico, puede acumular daños como consecuencia del proceso de fabricación, mecanizado o acabado[49, 50], esterilización (envejecimiento)[51] o durante la intervención quirúrgica debido a un manejo incorrecto del implante. Incluso se pueden provocar defectos durante su uso “*in vivo*” debido a efectos de corrosión, degradación o impactos debidos a esfuerzos puntuales. Cualquier imperfección producida provoca la concentración de tensiones alrededor de ese defecto que inducirán la aparición de

grietas que pueden causar la rotura catastrófica del material[52]. Las observaciones realizadas mediante microscopio electrónico de barrido muestran una gran variedad de defectos localizados en la superficie de los implantes provocados por luxaciones o impactos sobre los mismos, provocados por la inestabilidad en el acoplamiento de la cabeza femoral con el cotilo (figura 1.11).

La última generación de implantes de cadera de alúmina, tienen un tamaño medio de grano inferior a 3 μm con lo que alcanzan un valor de resistencia mecánica de aproximadamente 800 MPa. Teniendo en cuenta que la resistencia mecánica de los primeros implantes desarrollados en este material en los años 70 era del orden de 400 MPa se pone claramente de manifiesto el progreso realizado en los últimos 30 años a la hora de procesar este tipo de materiales. Sin embargo, el valor de tenacidad en estos implantes es inferior a 3 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, por lo que siguen siendo materiales frágiles y poco tolerantes a los defectos.

Otro problema muy importante relacionado con los biomateriales cerámicos es que son susceptibles a que en ellos se produzca un crecimiento de grieta para valores de tensión e intensidad de tensión aplicada por debajo de los valores de resistencia a la fractura y K_{IC} [53]. Este fenómeno es conocido como “*crecimiento subcrítico de grieta*” y es muy sensible a las tensiones y a factores ambientales como el agua, el vapor de agua y la temperatura. Debido a esto, la grieta sigue creciendo y cuando alcanza el tamaño crítico, el material se rompe de forma catastrófica, lo que a menudo ocurre tras un periodo de tiempo elevado. El crecimiento subcrítico de grieta en materiales biocerámicos se atribuye a la corrosión asistida por tensión en punta de grieta o en algún defecto preexistente del material y resulta de la combinación de las altas tensiones generadas en la punta de la grieta y la reacción con el agua o el plasma humano[54]. Existe un valor umbral de intensidad de tensiones (K_{I0}) por debajo del cual no se produce este fenómeno y la grieta no avanza. Este valor es una propiedad más intrínseca del material si se compara con el valor de K_{IC} . Cuanto mayor es el valor de K_{I0} , mayor es la fiabilidad del material y por tanto mayor será su vida media. Como

se puede observar en el trabajo de De Aza et al.[55], los valores de K_{I0} de la alúmina y la 3Y-TZP son relativamente bajos, del orden de 2.5 y 3.1 MPa·m^{1/2} respectivamente.

Las cerámicas bioinertes no sufren cambios químicos notables cuando se exponen a fluidos fisiológicos y mantienen sus propiedades mecánicas y físicas durante largos periodos de tiempo. Normalmente la respuesta del cuerpo a este tipo de cerámicas es la formación sobre su superficie de una capa fina de tejido fibroso con un espesor del orden de micras o menor[56].

(IV) Biomateriales compuestos

Los materiales compuestos están formados por una fase discontinua, también llamada refuerzo, ya que de ella dependen muchas de las propiedades mecánicas, y por una fase continua o matriz, la cual puede ser polimérica, cerámica o metálica.

En la actualidad, la mayoría de los biomateriales compuestos están formados por matrices poliméricas no reabsorbibles y en la gran parte de los casos se basan en el uso de polisulfona[57], polietileno de alto peso molecular[58], politetrafluoroetileno, polimetilmetacrilato[59, 60] e hidrogeles[61, 62]. Estas matrices, reforzadas con fibras de carbono, o partículas cerámicas, han sido utilizadas como vástagos en implantes de cadera, utensilios para la fijación en fracturas óseas, recubrimientos en articulaciones, implantes dentales y cementos óseos[63-69]. De igual forma se han utilizado materiales compuestos con base polimérica epoxy, sin embargo, debido a la toxicidad de algunos monómeros, la actividad investigadora en este campo ha ido decreciendo paulatinamente[70].

Existen, por otro lado, una cantidad considerable de biomateriales compuestos reabsorbibles de base polimérica realizados a partir de polímeros polilácticos y poliglicólicos[71]. En estos casos, se hace necesario un reforzamiento de la matriz para conseguir unas adecuadas propiedades mecánicas ya que, este tipo de biomateriales se utilizan principalmente en la sustitución o reparación de tejidos blandos. Otros polímeros biodegradables importantes son los poliortoésteres y los carbonatos de dimetiltrimetileno[72].

Los materiales compuestos biocompatibles de matriz metálica están basados principalmente en los aceros inoxidables austeníticos y las aleaciones de titanio y de cobalto-cromo. Estas matrices suelen estar reforzadas con materiales cerámicos como la alúmina[73] o la hidroxiapatita. Las buenas propiedades mecánicas de los materiales metálicos los hacen aptos para su uso en aplicaciones en las que se soportan cargas elevadas, sin embargo la adherencia de estos materiales con el hueso es bastante débil y por ello se recurre a recubrimientos que puedan mejorar esta adherencia[74]. Por otro lado también se emplea la incorporación de partículas de hidroxiapatita en matrices metálicas para dotar de bioactividad a los materiales metálicos[75, 76]. Por último también se han desarrollado materiales compuestos biodegradables de matriz metálica de magnesio reforzada con hidroxiapatita, capaces de controlar la velocidad de corrosión del metal, en función de la distribución y el tamaño de partícula de la hidroxiapatita permitiendo, posteriormente, la proliferación de células sobre las superficies corroídas[77].

Los biocompuestos con matriz cerámica reforzados con polímeros para la sustitución de tejidos duros son una opción muy interesante. Por un lado, la cerámica aporta biocompatibilidad, dureza y buen comportamiento frente al desgaste y la corrosión. El polímero por su parte disminuye el módulo elástico del material compuesto haciéndolo más próximo al del hueso real lo que disminuye las tensiones que se generan en las uniones del implante con el hueso[78]. En este sentido se han investigado numerosas combinaciones cerámica-polímero que actualmente siguen en desarrollo como por ejemplo Hidroxiapatita con polietileno de alta densidad[79], SiO_2 con goma de silicona, Hidroxiapatita/EVA, BCP/PMMA, Hidroxiapatita/PLA[80], Hidroxiapatita con polietileno de alta densidad y alúmina[81], vidrios bioactivos con PMMA etc[80]. Sin embargo, el gran problema que existe con este tipo de materiales es su baja tenacidad, fiabilidad y resistencia mecánica frente a la presencia o formación de defectos. Aunque recientemente algunos investigadores han tratado de mejorar la tenacidad de este tipo de materiales mediante la incorporación de partículas de circonita[82, 83], los niveles alcanzados no son aún del todo satisfactorios.

Una de las opciones que se presenta como alternativa para mejorar las propiedades mecánicas de los biomateriales de matriz cerámica, es el reforzamiento con metales. Hasta el momento la investigación en este campo ha sido prácticamente nula existiendo muy pocos trabajos al respecto. En el año 2002, Ning et al.[84] publican un trabajo en el que incorporan partículas de titanio en una matriz de hidroxiapatita para estudiar su bioactividad en fluido corporal simulado. En otro trabajo de Bismayer et al.[85] se utiliza la misma matriz cerámica reforzada, en este caso, con titanio, plata y oro. En otros trabajos se empiezan a evaluar también las propiedades mecánicas de este tipo de materiales que hasta entonces no se habían estudiado. Verné et al.[86] estudiaron las propiedades mecánicas de un vidrio reforzado con partículas de titanio que previamente habían desarrollado[87]. Günter et al.[88] determinaron las propiedades mecánicas de un material compuesto de alúmina reforzado con partículas de diferentes aleaciones de titanio alcanzando valores de resistencia mecánica y tenacidad de 530 MPa y $5.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Posteriormente, estos mismos autores publicaron un trabajo utilizando la misma matriz cerámica reforzada esta vez con una aleación de niobio y un compuesto intermetálico (Nb_3Al)[89]. En este caso lograron aumentar la resistencia mecánica hasta valores de casi 1.4 GPa y alcanzar tenacidades del orden de $11.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Pattanayak et al.[90], evaluaron el comportamiento “*in vitro*” y las propiedades mecánicas en un material compuesto de apatita/wollastonita reforzado con titanio, llegando a obtener valores de resistencia mecánica del orden de 42 MPa para una concentración de Ti del 30 % en peso y sinterizado a 1000 °C. Yoshida et al.[91] estudiaron las propiedades mecánicas de un compuesto de circonita y acero AISI316L con contenidos de hasta el 30 % en volumen de metal. Con esta concentración lograron aumentar la tenacidad, K_{IC} , de 5 a $6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Posteriormente Mishina et al.[92] evaluaron las propiedades mecánicas de este mismo sistema con función gradiente, llegando a valores de tenacidad de hasta $14 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Sin embargo, en ambos casos se encontraron problemas de biocompatibilidad debido a la toxicidad del acero. De nuevo Yoshida et al.[93] estudiaron la biocompatibilidad y propiedades mecánicas del carburo de titanio reforzado con titanio y molibdeno llegando a valores de resistencia mecánica de hasta 1.4 GPa para el caso del material de TiC con un 46 %

de Ti y 15 % de Mo. Por otro lado Chu et al.[94] evaluaron la biocompatibilidad y adherencia al hueso de un material compuesto de hidroxiapatita reforzada con un 20 % en volumen de titanio. Los resultados obtenidos mostraron como la adherencia del material compuesto mejoraba notablemente con respecto al material monolítico, y no solo eso, sino que también observaron como la capacidad osteoconductora y la integración en el hueso eran superiores a las de los materiales por separado, lo que induce la presencia de un comportamiento sinérgico entre los componentes que hace que mejoren estas propiedades.

El trabajo desarrollado en esta tesis se encuentra principalmente enfocado al desarrollo de materiales compuestos cerámica-metal bioinertes que puedan sustituir los tejidos duros y que deben presentar por tanto, unas excelentes propiedades mecánicas. Los materiales que se han utilizado como matriz cerámica han sido la circona tetragonal parcialmente estabilizada con un 3% molar de itria y la alúmina. Como material metálico se ha seleccionado el niobio. A continuación se detallan las razones por las que fueron elegidos estos materiales así como sus principales características en cuanto a propiedades mecánicas y biocompatibilidad.

1.3. EL NIOBIO COMO BIOMATERIAL

El niobio es un metal con una baja concentración en la corteza terrestre (20 mg/kg), similar a la del cobalto y el litio. El elemento no se encuentra en la naturaleza en forma de metal puro y debe extraerse de minerales tales como la niobita $[(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_6]$, la tapiolita $[\text{Fe}(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_6]$, el pirocloro de niobio y tántalo $[(\text{Na},\text{Ca})_2(\text{Nb},\text{Ta},\text{Ti})_2\text{O}_4(\text{OH},\text{F})\cdot\text{H}_2\text{O}]$ o la euxenita $[(\text{Y},\text{Er},\text{Ce},\text{U})(\text{Ta},\text{Nb})\text{TiO}_6]$. Las mayores reservas de estos minerales se encuentran en Brasil, que posee el 85 % de las reservas mundiales, aunque también existen yacimientos en Canadá, Nigeria, Zaire y Rusia, siendo Brasil, con gran diferencia, el mayor productor mundial de este metal[95]. Actualmente, el precio de este metal en polvo tiene un valor medio aproximado de

1160 €/kg, muy por debajo de los precios de otros metales empleados en implantes como por ejemplo la aleación Ti6Al4V (6740 €/kg) o el tántalo 5560 €/kg[96].

El niobio metálico tiene un punto de fusión elevado ($T_f = 2468\text{ }^{\circ}\text{C}$) y una densidad moderada (8570 kg/m^3), por esta razón se emplea como material en la fabricación de termopares, crisoles para vidrios, como material aislante de sensores de temperatura etc.

Como se mencionó anteriormente, el niobio es uno de los pocos metales puros bicompatibles que existen y tiene un comportamiento similar al tántalo. Las ventajas que presenta frente a éste último es en primer lugar su precio, pero además el niobio tiene un módulo elástico inferior ($E_{Nb} = 103\text{ GPa}$, $E_{Ta} = 186\text{ GPa}$, $E_{Ti} = 120\text{ GPa}$)[95], por lo tanto, la utilización de niobio para reforzar materiales cerámicos hace que el módulo elástico del compuesto final disminuya, aproximándolo, al valor del hueso que varía entre 7 y 30 GPa aproximadamente[97].

El niobio se utiliza principalmente como biomaterial en aleaciones metálicas de titanio[98-101], combinado con hidroxiapatita en implantes dentales[102] e incluso también se ha llegado a utilizar como metal puro en implantes de caderas de perros[103]. Además, el niobio si se somete a tratamientos adecuados, como la activación de su superficie mediante soluciones diluidas de NaOH, puede mostrar capacidad osteoinductora. Por ejemplo, Kokubo et al.[104] utilizaron el niobio como inductor de la formación de hidroxiapatita en vidrios y aleaciones metálicas biocompatibles. Godley et al.[105] publicaron resultados acerca de la formación de una capa de apatita fuertemente adherida sobre el niobio metálico y Matsuno et al.[106] demostraron la capacidad osteoinductora de este metal implantando muestras en el fémur de ratones.

Por otro lado, el niobio no presenta los problemas de diagnóstico asociados a la resonancia magnética nuclear. Se han obtenido imágenes de gran calidad por esta técnica, en análisis de implantes u otros dispositivos médicos de este metal[23]. Recientemente, O'Brien et al.[107] han desarrollado nuevas aleaciones basadas en

niobio para aplicaciones como stents de arteria coronaria, que reducen notablemente los artefactos de las imágenes por resonancia magnética.

1.4. LA ALÚMINA COMO BIOMATERIAL

La alúmina viene siendo usada en implantes y prótesis desde hace ya varias décadas[108]. Este material se caracteriza por su excelente biocompatibilidad[109] y dureza[110, 111]. Además presenta un comportamiento óptimo frente al desgaste lo que le hace ser un material ampliamente utilizado en las cabezas femorales de las prótesis de cadera[112].

De acuerdo a los estándares internacionales, la pureza de la alúmina para ser utilizada en aplicaciones biomédicas ha de ser mayor del 99.5 % en peso, las impurezas (SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , etc) han de estar por debajo del 0.1 % en peso para evitar el crecimiento anormal de grano durante la sinterización. Un incremento del tamaño medio de partícula de aproximadamente 7 μm , puede hacer que la resistencia mecánica disminuya en un 20 %, por ello es bastante común añadir un 0.5 % en peso de MgO para que actúe como inhibidor del crecimiento de grano. La tabla 1.1 muestra las características de la alúmina utilizada en los implantes según Ratner et al.[113].

Propiedades	Al_2O_3
Al_2O_3 (% en peso)	> 99.8
Densidad (g/cm^3)	> 3.93
Tamaño medio grano (μm)	3 - 6
Dureza (Vickers)	2300
Resistencia mecánica a flexión (MPa)	550
Resistencia mecánica a compresión (MPa)	4000
Módulo elástico (GPa)	380
Tenacidad K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	4 – 5
K_{I0} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	≈ 2.5

Tabla 1.1. Características de los implantes de alúmina.

Durante los más de 30 años de uso de la alúmina como biomaterial, más de 5 millones de cabezas femorales y más de 500.000 acetábulos de este material han sido implantados en todo el mundo. El tanto por ciento de rotura de estos componentes es bastante bajo (0.01%) en el caso de cabezas femorales de alúmina frente a cotilo de polietileno)[114]. Pero, recientemente Park et al.[46], en un estudio realizado sobre 357 implantes de alúmina-alúmina, mostraron un notable aumento del porcentaje de fallo catastrófico (1.1%) en el caso de cabezas femorales de 28 mm debido a repetidos episodios de disociación del anillo de bloqueo (figuras 1.12, 1.13 y 1.14). Por otro lado, Hasegawa et al.[115] encontraron un 5.7% de fallos en un estudio de 35 casos y Poggie et al.[116] en otro estudio observaron un 4.4%. Se debe tener en cuenta que el uso de la alúmina se ha restringido hasta ahora a componentes de implantes de cadera con requerimientos mecánicos moderados, por ejemplo la alúmina no es lo suficientemente resistente como para ser utilizada en cabezas femorales de gran diámetro ni en acetábulos finos.

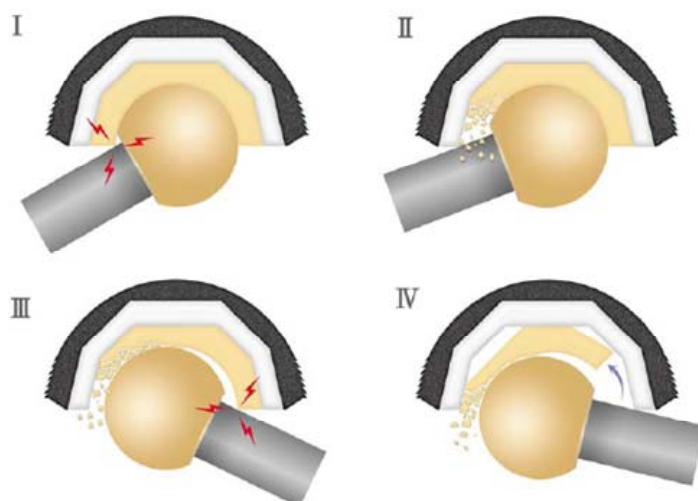


Figura 1.12. Representación esquemática del fenómeno de disociación del anillo de bloqueo. (I) Impacto entre el cuello femoral y el anillo cerámico. (II) Fractura de anillo cerámico con la subsecuente generación y propagación de grietas que provocan nuevas fracturas y eliminación de material cerámico. (III) Como consecuencia de la pérdida de material, la cabeza femoral queda excéntrica permitiendo que el cuello femoral alcance el lado opuesto del anillo. (IV) Las tensiones generadas por el segundo impacto se propagan a lo largo del anillo cerámico llegando a provocar la disociación del mismo.

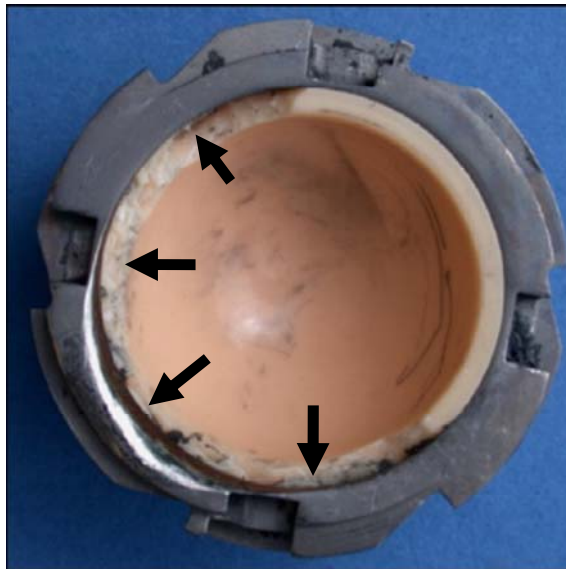


Figura 1.13. Imagen de un anillo cerámico sobre el que se han producido diversos impactos por parte del cuello femoral generando fracturas y pérdidas de material cerámico, reproducida a partir de Bal et al.[117].

Las cabezas femorales con diámetros elevados tienen una mayor amplitud de movimientos, un menor riesgo de disociación del anillo de bloqueo de la cúpula metálica del núcleo de polietileno y una mayor fiabilidad[118], En lo que respecta al uso de la alúmina en implantes de rodilla, su uso está limitado debido a la fragilidad de sus componentes[119-121].

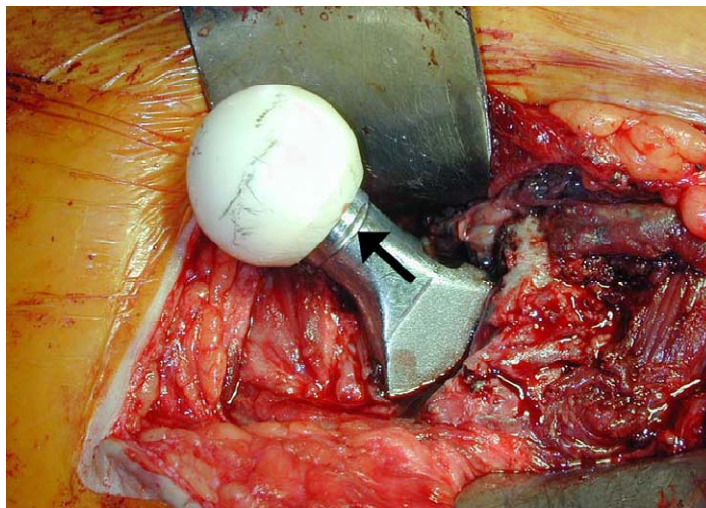
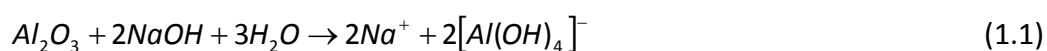


Figura 1.14. Imagen de una prótesis de cadera en la que se ha producido un impacto del acetábulo con el cuello femoral dejando una huella profunda en el metal (flecha negra).

1.5.2. FUNCIONALIZACIÓN DE LA ALÚMINA

Existen ciertas aplicaciones, como por ejemplo en los implantes dentales cerámicos o en acetábulos monolíticos, en las que se hace necesario dotar a la alúmina de bioactividad de tal forma que se mejore su adherencia al hueso. Una de las posibilidades se basa en el recubrimiento de su superficie con una capa de diferentes fosfatos cálcicos, sin embargo las diferencias entre los coeficientes de expansión producen tensiones en la interfase llegando a provocar el desprendimiento del recubrimiento[122-124]. Otra alternativa consiste en bioactivar la superficie de la alúmina. Existen numerosas investigaciones en las que se muestra como la presencia de grupos OH^- en la superficie de los implantes juegan un papel muy importante respecto a la biointeracción con las células óseas, pudiendo estimular la adherencia de las mismas sobre la superficie del material bioactivado[125-127]. De esta forma el hidróxido de aluminio $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ podría ser adecuado para actuar como compuesto bioactivo. El hidróxido de aluminio se puede generar mediante la reacción de la alúmina con el hidróxido de sodio, según la reacción:



Esta reacción fue la base de un nuevo enfoque destinado a dotar de bioactividad los materiales bioinertes de alúmina[128] y consiste en un calentamiento del material sumergido en una solución de NaOH.

1.5. LA CIRCONA COMO BIOMATERIAL

La circona aparece como alternativa, hace unos 20 años, para resolver el problema de la fragilidad de la alúmina[129], ya que, si se procesa adecuadamente, tiene la mayor tenacidad de todos los materiales cerámicos monolíticos. El interés del uso de las cerámicas de circona como biomaterial radica en su alta estabilidad química, su excelente resistencia mecánica y tenacidad a la fractura y el valor del módulo de Young, del mismo orden de magnitud que las aleaciones de acero inoxidable. Hasta

ahora, la aplicación biomédica más importante de estos materiales ha sido la fabricación de las cabezas femorales que componen las prótesis ortopédicas empleadas en las reconstrucciones totales de cadera así como en la fabricación de implantes dentales. Los primeros artículos sobre la utilización de biocerámicas de circonita con este fin aparecieron en 1988[129]. Al principio se probaron diferentes soluciones sólidas para aplicaciones biomédicas ($\text{ZrO}_2\text{-MgO}$, $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) y posteriormente, los mayores esfuerzos en la investigación sobre estos materiales se enfocaron sobre las cerámicas de circonita estabilizadas con itria ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$), que se caracterizan por poseer una microestructura de grano fino conocida como circonita tetragonal policristalina (TZP). Dentro de este sistema, el más utilizado en el campo de los biomateriales es la que posee un 3 % molar de óxido de itrio, más conocida como la 3Y-TZP. Hoy en día más de 600.000 cabezas femorales de circonita han sido implantadas en todo el mundo, sin embargo este material ha sido objeto de controversia debido a problemas de envejecimiento ocasionados por la transformación acelerada de su fase tetragonal a monoclinica[130], que induce la formación de rugosidades sobre la superficie de la circonita, lo que conlleva un aumento del desgaste, arranques y formación de microgrietas[131-133], que pueden derivar en la rotura del material[134].

Para una mejor comprensión de las excelentes propiedades mecánicas encontradas para las cerámicas de TZP es necesario profundizar, sin mucho grado de detalle, en la microestructura de los materiales cerámicos de circonita.

1.5.1. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA CIRCONITA

La circonita presenta un polimorfismo en el cual coexisten tres fases cristalinas: monoclinica (M), cúbica (C) y tetragonal (T) [135]:

1. La fase cúbica es estable a temperaturas entre 2370 y 2680 °C y su estructura es de tipo fluorita.
2. La fase tetragonal es estable para temperaturas entre 1200 y 2370 °C y su estructura es de tipo fluorita distorsionada.

3. La fase monoclinica es estable a temperaturas inferiores a 1200 °C y también posee una estructura de tipo fluorita distorsionada. Como consecuencia de los cambios de forma y de volumen originados por la transformación de la fase tetragonal, suele presentar maclas.

En la figura 1.15 se representan las tres estructuras cristalinas de la circona mencionadas y en la tabla 1.2 se recogen los parámetros de red de estas tres fases.

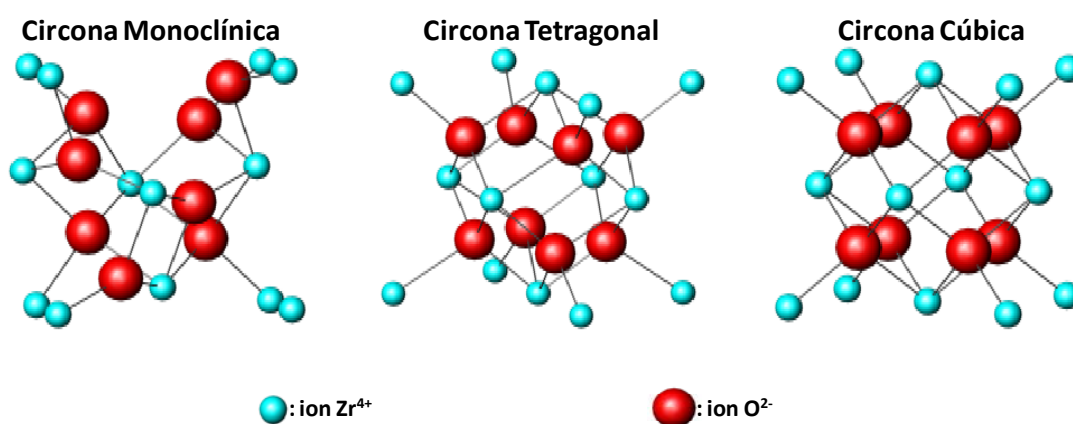


Figura 1.15. Estructuras cristalinas de la circona.

Estructura Cristalina	Parámetros de red
Cúbica	$a = 5.124 \text{ \AA}$
Tetragonal	$a = 5.904 \text{ \AA}$ $c = 5.177 \text{ \AA}$
Monoclinica	$a = 5.156 \text{ \AA}$ $b = 5.191 \text{ \AA}$ $c = 5.304 \text{ \AA}$ $\beta = 98.9$

Tabla 1.2. Parámetros de red de las estructuras cristalinas de la circona.

La transformación de tetragonal a monoclinica ($t \rightarrow m$) es una transformación no difusiva de tipo martensítica y lleva asociada un incremento de volumen de aproximadamente un 4%[136]. En cerámicas de circona sinterizadas en el rango de los

1500 – 1700 °C, las tensiones generadas por esta expansión origina grietas que provocan la rotura de las piezas cuando se enfrían.

Propiedades	Y-TZP
% mol Y_2O_3	3
Densidad (g/cm^3)	6.05
Tamaño medio grano (μm)	0.2 – 0.4
Dureza (Vickers)	1200
Resistencia mecánica a flexión (MPa)	1000
Resistencia mecánica a compresión (MPa)	2000
Módulo elástico (GPa)	180
Tenacidad K_{IC} ($MPa \cdot m^{1/2}$)	6 - 7
K_{I0} ($MPa \cdot m^{1/2}$)	$\approx 3.5 \pm 0.2$

Tabla 1.3. Propiedades físicas y mecánicas de una cerámica inerte 3Y-TZP empleada en aplicaciones biomédicas.

Debido a que la forma termodinámicamente estable de la circonita a temperatura ambiente es la fase monoclinica, ésta debe ser estabilizada en una de las fases estables a alta temperatura, ya sea la cúbica o la tetragonal, debido a que presentan mejores propiedades mecánicas, y así, poder ser usada como una cerámica estructural. Esto se puede conseguir mediante la formación de una solución sólida que prevenga la transformación a la fase monoclinica durante el enfriamiento posterior a la sinterización. Los óxidos más comúnmente empleados para tal fin son la magnesia (MgO), la itria (Y_2O_3) y la ceria (CeO_2)[137-139]. En el sistema ZrO_2 - Y_2O_3 , como ya se conoce, es posible obtener cerámicas que a temperatura ambiente presenten solo fase tetragonal (TZP). Este resultado fue publicado por primera vez por Rieth et al.[140] y por Gupta et al.[141]. Estos materiales de TZP contienen aproximadamente 2-3 mol% de Y_2O_3 y están totalmente compuestos por granos tetragonales con tamaños del orden de los cientos de nanómetros. La fracción de fase tetragonal retenida a temperatura ambiente depende del tamaño de los granos, del contenido de itria y del

grado de constreñimiento impuesto por la matriz. En la tabla 1.3 se muestran algunas de las propiedades físicas y mecánicas de una cerámica inerte 3Y-TZP empleada en aplicaciones biomédicas.

1.5.2. DEGRADACIÓN DE LA CIRCONA A BAJA TEMPERATURA

La principal desventaja que presenta la 3Y-TZP, es que en ambientes húmedos o en contacto con fluidos corporales, sufre una degradación como consecuencia de la transformación de fase, lo que se conoce como *degradación a baja temperatura o envejecimiento* de la circona, que provoca una disminución drástica de sus propiedades mecánicas y que puede derivar en la rotura catastrófica del material. En el año 1985 la empresa francesa Saint Gobain Desmarquest introdujo la 3Y-TZP en el campo de los biomateriales para la fabricación de cabezas femorales. Desde 1985 hasta el año 2000, esta compañía vendió más de 350.000 cabezas femorales en todo el mundo bajo la marca registrada Pozyr®. Durante este periodo solo se produjeron 28 casos de roturas lo que representaba una tasa de fallo menor del 0.01% (1 de cada 10.000 unidades)[131, 142]. Además, la mayoría de estos casos estaban asociados a manipulaciones inadecuadas de estas piezas y tuvieron lugar durante el primer periodo de fabricación, hasta 1993. Con la implantación de un sistema de control de calidad en el proceso a partir de la segunda mitad de los años 90, la tasa de fallo por rotura se rebajó hasta un 0.002% (1 de cada 50.000 unidades) y en ese momento la circona fue considerada como la segunda generación de cabezas femorales cerámicas, con excelente comportamiento frente al desgaste y una gran fiabilidad[143]. En enero de 1998, para hacer frente al incremento de la demanda de cabezas femorales (100.000 unidades por año), Saint Gobain Desmarquest cambió el horno discontinuo por uno de tipo túnel que operaba en continuo, reduciendo así el tiempo de procesamiento. A partir de entonces las cabezas femorales pasaron a llamarse TH-balls en lugar de BH-balls. A finales del año 2000, unos meses después de las intervenciones para su implantación, comenzaron a aparecer los casos de rotura catastrófica de las cabezas femorales producidas en el nuevo horno con una tasa muy superior a las que se habían producido con el horno antiguo. En los 7 lotes afectados se produjeron 356 fracturas lo

que suponía una tasa de fallo media del 8% (un 36% en el lote TH-93038). Inmediatamente la agencia médica francesa prohibió la venta de estas piezas[144] y la “*Food and Drug Administration*” de Estados Unidos publicó esta información[145]. El origen de estas fracturas se asoció a un proceso de degradación o envejecimiento de la zircona, que todavía hoy persiste, lo que ha provocado la aparición de numerosos estudios dirigidos a comprender este proceso y poder así evitarlo.

Como ya se ha comentado, cuando la 3Y-TZP se somete a temperaturas de 100 a 400 °C durante un periodo breve de tiempo y en ambiente húmedo, se vuelve inestable y experimenta una degradación de la resistencia mecánica debido a la transformación de fase de tetragonal a monoclinica, este fenómeno se conoce como la degradación a baja temperatura[130].

Se han propuesto varios mecanismos para explicar esta transformación, pero independientemente del mecanismo, los siguientes hechos favorecen esta degradación:

- El proceso de degradación es más intenso en el rango de temperaturas de 200 a 300 °C y es dependiente del tiempo[146, 147].
- La degradación está causada por la transformación de la fase tetragonal a monoclinica y va acompañada de la aparición de micro y macro grietas formadas en las fronteras de grano[146].
- La transformación sucede desde las fronteras de grano hacia el interior del mismo y desde la superficie de la muestra hacia el interior, aumentando la profundidad de la zona de transformación con el tiempo de envejecimiento[136].
- Cuanto menor sea el tamaño de grano de la zircona y mayor el contenido de estabilizante, menor será el grado de transformación[148-150]
- El agua o el vapor de agua intensifica la transformación[151].
- La cantidad de fase monoclinica aumenta con el tiempo hasta alcanzar un valor de saturación[152-154].

- Bajo ciertas circunstancias la fase tetragonal puede recuperarse, por ejemplo tratando el material a altas temperaturas en una atmosfera seca o en vacío[155-157].

La degradación del material de Y-TZP se puede evitar aumentando la cantidad de itria y disminuyendo el tamaño de partícula de la circonita, pero esto derivaría en una disminución de la tenacidad como resultado de la pérdida del mecanismo de reforzamiento por transformación inducida por tensión[158].

Se han realizado numerosas investigaciones para intentar esclarecer el mecanismo de transformación de la Y-TZP. Algunos de los más importantes se detallan a continuación:

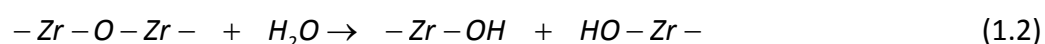
1.5.2.1. Mecanismo de Lange et al.

Debido a la observación mediante microscopía electrónica de transmisión de cristales de $\alpha\text{-Y(OH)}_3$ de entre 20 y 50 nanómetros en una circonita dopada con un 6.6 % molar de Y_2O_3 , después de haber sido tratada a 250 °C con vapor de agua durante 18 horas, Lange et al.[152] propusieron que el vapor de agua reaccionaba con el Y_2O_3 para formar dichos cristales disminuyendo la cantidad de éste en el interior de los granos de circonita y por tanto promoviendo la transformación del grano a su fase monoclinica. Este mecanismo explica el efecto de la concentración del dopante así como la importancia del tamaño crítico de grano. Si el tamaño del grano transformado es lo suficientemente grande, se producirán microgrietas las cuales abrirán el paso a nuevas moléculas de agua que podrán atacar otros granos de circonita, de esta forma el proceso se repite desplazándose hacia el interior del material. Por otro lado, si el grano transformado es menor que el tamaño crítico requerido para que se generen las microgrietas, la subsiguiente transformación estará limitada por la difusión de los iones de itrio hacia la superficie del material. Adicionalmente, a temperaturas por encima de los 1000 °C los cristales de $\alpha\text{-Y(OH)}_3$ reaccionarían con la ZrO_2 produciendo

la redisolución de del itrio en los cristales de circona, lo que produciría una nueva transformación de vuelta a la fase tetragonal. Sin embargo este mecanismo no puede explicar el fenómeno de la saturación de la fase monoclinica y, por otro lado, se enfrenta al problema de la difusión del itrio. Yoshimura et al.[159] estimaron el tiempo necesario para que los iones de itrio se desplacen una distancia de 1 nm a 250 °C, el cual se encuentra alrededor de 10^{29} segundos. Es por tanto bastante improbable que los cristales de $\alpha\text{-Y(OH)}_3$ se puedan formar por la difusión del itrio a 250 °C en tan solo 18 horas.

1.5.2.2. Mecanismo de Sato y Shimada.

Como se ha mencionado anteriormente, el agua juega un papel muy importante en el proceso de degradación. En base a este hecho, Sato y Shimada[160] proponen la corrosión por tensión del agua, postulando la reacción de ésta con los enlaces Zr-O-Zr en la punta de la grieta para formar enlaces Zr-OH. La reacción sería:



Esta reacción libera la energía superficial que actúa como estabilizante de la fase tetragonal y el crecimiento de defectos superficiales preexistentes; consecuentemente, tiene lugar la transformación a la fase monoclinica. Este mecanismo explica el fenómeno de la retrotransformación, sin embargo, los autores no proporcionan evidencias de la formación de enlaces Zr-OH ni explican como la formación de dichos enlaces liberan la energía superficial. Además de esto, este modelo tampoco puede explicar los efectos de la concentración del dopante, del tamaño de grano ni de la saturación de la fase monoclinica.

1.5.2.3. Mecanismo de Yoshimura et al.

Yoshimura et al.[151, 159] observaron la difusión de iones OH^- hacia el interior del material mediante un calentamiento a baja temperatura y como estos mismo iones podían ser extraídos mediante un tratamiento en vacío o a alta temperatura con el consecuente cambio de volumen. En base a este hecho, propusieron el siguiente

mecanismo de degradación: el primer paso sería la adsorción química de moléculas de H_2O sobre la superficie; el segundo paso sería la formación de enlaces Zr-O y/o Y-OH , los cuales generarían deformaciones de red en la superficie; el tercer paso sería la acumulación de dichas deformaciones debido a la difusión de los iones OH^- sobre la superficie y en el interior de la red; finalmente en el cuarto paso, la región de deformaciones generada actúa como núcleo de transformación de la fase tetragonal. Sin embargo, un fallo importante de este mecanismo, es la explicación de cómo la formación de enlaces Zr-OH y/o Y-OH acumulan las deformaciones en la superficie y en el seno del material. Aunque puede explicar el efecto de la concentración del dopante en base a la formación de enlaces Y-OH y el fenómeno de la retrotransformación, no explica el efecto del tamaño de grano ni el de saturación de la fase monoclinica.

1.5.2.4. Mecanismo de Kim et al.

Kim et al.[161] detectaron la presencia de iones OH^- después de un tratamiento térmico de la 3Y-TZP en agua y en una disolución de LiOH a 90, 150 y 200 °C. En base a este hecho propusieron el siguiente mecanismo para la degradación en disoluciones acuosas: en primer lugar los iones OH^- difundirían a través de las vacantes de oxígeno e interactuarían con ellas para formar enlaces Zr-OH , lo cual contribuiría a la generación de tensiones alrededor de las vacantes ocupadas. La acumulación de estas tensiones constituiría la fuerza conductora de la transformación de fase. En las circonas Y-TZP, las vacantes de oxígeno son los defectos más activos a la hora de aceptar agentes dopantes y este mecanismo revela la importancia de estas vacantes en el proceso de degradación a baja temperatura. Sin embargo experimentos con XPS revelan la formación de enlaces Y-OH en lugar de Zr-OH y aún no queda claro como se acumulan las tensiones que dan lugar a la transformación de fase. Aunque este mecanismo puede explicar el fenómeno de retrotransformación, no puede precisar los efectos de la concentración de dopante, del tamaño de grano ni del fenómeno de saturación de la fase monoclinica.

1.5.2.5. Mecanismo de Livage et al.

Debido a las deficiencias mostradas en los anteriores mecanismos, actualmente el más aceptado, es el propuesto por Livage et al.[162]. Este modelo sugiere que las vacantes de oxígeno juegan un papel crucial en la estabilización de la circona. En una simulación realizada por Fabris et al.[163] se muestra como la estabilización de la circona tetragonal y cúbica se puede alcanzar exclusivamente mediante vacantes de oxígeno. Kountouros y Petzow[164] probaron la existencia de una concentración crítica mínima y máxima de vacantes de oxígeno para las diferentes fases de la circona; concluyendo que las variaciones en la concentración de vacantes es la que provoca las transformaciones.

En la mayoría de los óxidos, las vacantes de oxígeno pueden ser ocupadas por moléculas de agua según la siguiente reacción:



Donde $(OH)_O^{\bullet}$ es un defecto protónico.

Basándose en esta reacción, se desarrolló este nuevo mecanismo[165-167] que consiste en los siguientes pasos: (i) adsorción química de las moléculas de agua en la superficie de la circona, (ii) reacción del H_2O con los O^{2-} de la superficie de la circona para formar iones OH^- , (iii) penetración de los iones OH^- hacia el interior del material mediante difusión por borde de grano, (iv) ocupación de las vacantes de oxígeno por parte de los iones OH^- y (v) transformación de fase de tetragonal a monoclinica cuando se reduce la concentración de vacantes hasta el punto donde la fase tetragonal ya no es estable.

Si la transformación producida es lo suficientemente extensa, se generarán micro y macrogrietas debido al aumento de volumen producido por la transformación, lo que creará nuevas vías de acceso a nuevos granos tetragonales por donde el agua o el vapor de agua puede alcanzarlos y extender la transformación.

1.5.3. FUNCIONALIZACIÓN DE LA CIRCONA

Las cerámicas de 3Y-TZP se han empleado como componentes de las prótesis que se colocan en las reconstrucciones totales de cadera, pero sus excelentes propiedades mecánicas también las hacen atractivas para ser empleadas en el campo dental ya que presentan color blanco y buena translucidez, lo que permite lograr excelentes resultados estéticos, sobre todo, si se emplean como sustitutos de dientes anteriores. Desde 1997 se han empleado con excelentes resultados postes de circona TZP denominados ZrO_2 -TZP BIO-HIP[®][168]. Estos postes de circona se insertan en los conductos radiculares ya preparados y se implantan combinados con calzos que pueden ser también de circona o de otro material como por ejemplo de vitro-cerámica.

El primer trabajo relacionado con las aplicaciones biomédicas de cerámicas de circona fue publicado en 1969 por Helmer y Driskell[169] quienes encontraron ausencia total de reacción adversa por parte del tejido óseo receptor al implantar estos materiales en el fémur de varios primates, este resultado fue confirmado posteriormente en otras investigaciones[170, 171]. Teniendo en cuenta el tipo de interacción de las cerámicas de circona con el tejido óseo estas se han clasificado como materiales bioinertes.

Es importante señalar que se han ensayado varias vías para conferir bioactividad a las cerámicas de circona, entre estas podemos mencionar la que proponen Ferraris et al.[172] quienes recubren piezas de circona con biovidrios logrando una buena adherencia al sustrato de circona. La reactividad de los materiales compuestos se demostró después de un mes en contacto con una solución fisiológica simulada (SBF) mediante la formación de una capa rica en iones calcio y fósforo similar a las que forman los biovidrios por sí solos en estas mismas condiciones de trabajo.

Otra de las variantes empleadas para dotar de bioactividad a las cerámicas de circona es el denominado método biomimético consistente en preparar la superficie del biomaterial mediante un procedimiento químico, por ejemplo mediante la

inmersión de la pieza en una disolución de NaOH, con el objetivo de estimular el crecimiento de una capa de fosfato de calcio bioactiva al estar en contacto con una solución de SBF. Uchida et al.[173] encontraron la formación de una capa de composición química similar a la hidroxiapatita en cerámicas de circonita/ Al_2O_3 después de una semana en SBF. Estos autores concluyen que el método propuesto es adecuado para preparar implantes bioactivos de este material.

1.6. MECANISMOS DE REFORZAMIENTO EN MATERIALES CERÁMICOS: AUMENTO DE LA TENACIDAD

Los materiales cerámicos sufren fractura frágil debido a la ausencia de dislocaciones a temperatura ambiente, al contrario de lo que sucede en los materiales metálicos en donde se forma una zona plástica en el frente de grieta[53, 174]. Este tipo de fractura que se da en los materiales cerámicos es una consecuencia de su baja tenacidad.

La tenacidad de fractura, K_{IC} , se define como una medida de la resistencia del material a la extensión de una grieta. Esta tenacidad de fractura, o factor crítico de intensidad de tensiones, está relacionado con la resistencia mecánica, σ_f , mediante la ecuación de Griffith:

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{Y\sqrt{c}} \quad (1.4)$$

Donde c es la longitud de la grieta o de cualquier defecto preexistente e Y es el factor geométrico relacionado con la forma de la grieta.

Los materiales cerámicos presentan baja tenacidad asociada a una disminución drástica de la resistencia mecánica debido a la presencia de defectos en el material (baja tolerancia a los defectos).

Un concepto alternativo en el desarrollo de los materiales cerámicos implica la búsqueda de materiales que puedan reaccionar de un modo tolerante a la presencia de defectos, ya sean, intrínsecos o extrínsecos (provenientes del procesado,

mecanizado, esterilización, manipulación e inserción del implante o en su posterior uso “*in vivo*”). La tolerancia a los defectos se hace posible si la tenacidad del material aumenta cuando lo hace la longitud de grieta (comportamiento de curva-R). Este efecto requiere mecanismos de reforzamiento microestructurales que impliquen un aumento de la disipación de energía a medida que la grieta crezca.

El factor crítico de intensidad de tensiones, K_{IC} , depende de la tenacidad intrínseca del material, K_0 , y de los diferentes mecanismos de reforzamiento que puedan estar presentes, de tal forma que:

$$K_{IC} = K_0 + \Delta K_C \quad (1.5)$$

Estos mecanismos, reducen el factor de intensidad de tensiones en la punta de la grieta, produciendo un apantallamiento de la fisura a la carga aplicada. Si ΔK_C representa el efecto de todos los mecanismos de aumento de tenacidad, la condición necesaria para el inicio de la fractura es:

$$K_{apl} = K_0 + \Delta K_C \quad (1.6)$$

Donde K_{apl} es el factor de intensidad de tensiones aplicado.

En los materiales cerámicos o de matriz cerámica, existen distintos mecanismos que contribuyen al aumento de la tenacidad y dependiendo de la zona en la que actúan se pueden dividir en mecanismos de corto y largo alcance. Los mecanismos de corto alcance son aquellos que actúan sobre la punta de la grieta. Los de largo alcance son los que operan en la parte posterior de la misma.

1.6.1. MECANISMOS DE CORTO ALCANCE

1.6.1.1. Mecanismo de apantallamiento por tensiones residuales

Las tensiones residuales pueden estar presentes en el material después del procesamiento como resultado de la diferencia de contracción, causada por la anisotropía entre los coeficientes de expansión térmica entre los diferentes planos de la red, o en general, entre los diferentes constituyentes de un compuesto cerámico.

Una grieta que crece bajo la influencia de una tensión puede ser frenada y atrapada en una región dominada por tensiones de signo contrario aumentando así la tenacidad del material. Estas tensiones también pueden crear microfisuras que son un claro ejemplo de proceso irreversible en la punta de la grieta.

1.6.1.2. Mecanismo de microfisuración

El mecanismo de microfisuración está relacionado con la relajación de las tensiones residuales presentes en el material y consiste en la aparición de microfisuras en las regiones de menor tenacidad como por ejemplo, las fronteras de grano (Figura 1.16).

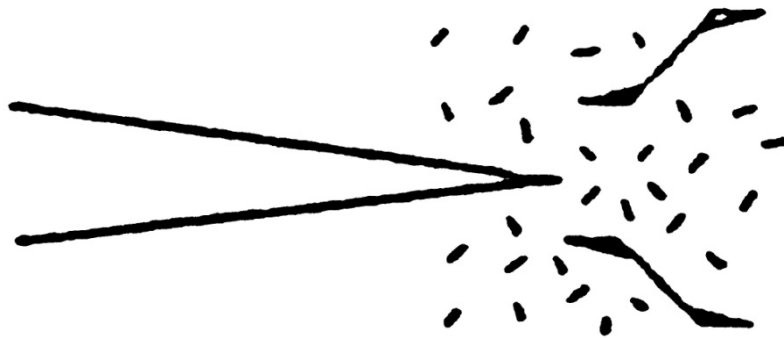


Figura 1.16. Formación de una zona de microfisuración alrededor de la punta de grieta.

El primer efecto de este mecanismo se debe a la expansión volumétrica que se produce al formarse las microfisuras y que tienden a cerrar las caras de la grieta durante su propagación. Por otro lado, también se produce una disminución del módulo elástico de la zona microfisurada, que implica que sea más deformable que el resto del material y por lo tanto tenga una mayor capacidad para disipar energía[175]. Sin embargo este mecanismo tiene limitaciones, ya que, a partir de una cierta densidad de microfisuras, la grieta se puede propagar por esta zona con mayor facilidad.

1.6.1.3. Mecanismo de deflexión de grieta

El desvío de la trayectoria de la fisura del plano perpendicular a la tensión aplicada se conoce como deflexión de grieta y contribuye a que aumente el factor de

intensidad de tensiones necesario para que se siga propagando. Estos cambios en la trayectoria se deben a obstáculos, ya sean fibras, granos o regiones difíciles de romper por clivaje, que impiden el avance de la grieta. Cuando la fisura intenta superar el obstáculo, puede rodearlo, manteniéndose en el mismo plano, o de otra forma lo puede evitar por deflexión de la grieta o por un giro de su frente (figura 1.17).

Las propiedades de los obstáculos tienen gran importancia porque pueden romperse antes de ser rodeados por la grieta o también evitar la propagación de la misma y actuar como ligamentos entre sus caras.

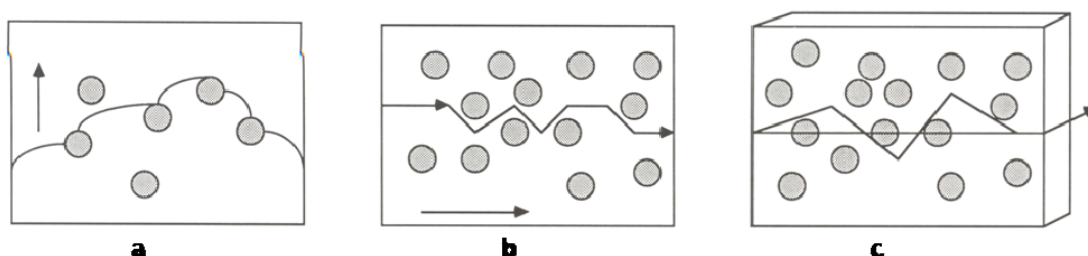


Figura 1.17. Interacciones grieta – partículas. (a) La grieta se mantiene en el mismo plano que el del camino de propagación. (b) La fisura rodea las partículas por deflexión. (c) La fisura evita las partículas mediante un giro en el frente de propagación. En los tres casos la dirección de propagación de la grieta se indica mediante una flecha.

1.6.1.4. Mecanismo de transformación de fase

Este mecanismo se puede definir como el aumento de tenacidad de un material debido a la transformación de fase producida en los alrededores de la punta de una grieta que se está propagando. Para que este reforzamiento tenga lugar, se deben de cumplir algunos requisitos como son:

- El material debe poseer una fase metaestable que sea capaz de transformarse a su estructura más estable mediante la acción de tensiones inducidas en la punta de la fisura.
- La transformación se debe producir de forma quasi-instantánea y no debe depender de procesos de difusión a larga distancia.
- La transformación debe estar asociada a una modificación de forma y/o volumen.

El origen del aumento de la tenacidad radica en el hecho de que la energía que de otra forma se usaría para provocar el avance de la grieta, se emplea en producir la transformación de fase. Además, se admite de forma general que las tensiones residuales inducidas por la transformación se oponen también a la propagación de la grieta, lo que aumenta, aún más, la tenacidad del material.

Este reforzamiento se produce esquemáticamente en dos etapas (figura 1.18):

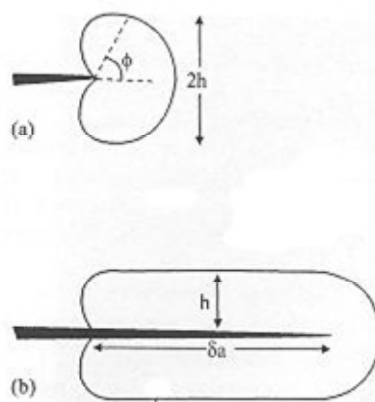


Figura 1.18. (a) zona transformada en los alrededores de la punta de la grieta. (b) Zona de transformación después de que la grieta se ha propagado una distancia δa .

1. En los alrededores de la punta de la grieta el campo de tensiones se encuentra modificado por la presencia de la fisura. Si estas tensiones son suficientemente elevadas, provocan la transformación inmediata del material hacia su estructura estable. Mientras que la grieta no se propague, no se produce ningún aumento de la tenacidad. La transformación producida en la zona delimitada por $\phi = \pm 60^\circ$ provoca una disminución de la tenacidad, mientras que la que se produce en la región de $\phi = 60^\circ$ hasta $\phi = 300^\circ$ provoca un aumento de la tenacidad. Estos dos efectos se compensan entre si.

2. Si las tensiones siguen aumentando, la grieta se va a ir propagando poco a poco, transformando el material, mediante el proceso descrito en la etapa anterior. Esto provoca la formación de una zona de transformación en los alrededores de la grieta propagada.

Los modelos de transformación tenaz hacen predicciones específicas de cómo contribuye ésta al aumento de tenacidad. Este aumento depende del criterio de transformación elegido, de la forma, y del tamaño de las partículas y de la zona a transformar. En la literatura se encuentran dos enfoques, uno basado en el análisis de las tensiones inducidas por la transformación de fase [176, 177] enunciado de forma general anteriormente, mientras que el otro enfoque corresponde a un análisis del balance de energías puestas en juego en el proceso [178, 179]. Este modelo considera una grieta con una zona totalmente transformada en sus flancos, que es el estado estacionario. Entonces, un incremento de longitud de grieta, δa , tendrá como efecto el transformar la zona de material que está por delante de la misma. La energía liberada en el crecimiento de grieta se supone igual a la necesaria para transformar un volumen de material de longitud δa , anchura h , y espesor unidad, obteniéndose que la energía liberada será:

$$\Delta G = 2V_f \varepsilon^t \sigma_c h \quad (1.7)$$

Donde σ_c es la tensión hidrostática crítica para inducir la transformación. Esta expresión es esencialmente igual que la obtenida por el otro método para el estado estacionario, aunque los dos enfoques no son equivalentes en el estado inicial de crecimiento de grieta [180]. Asimismo, estos modelos predicen que el estado estacionario se alcanzará para un aumento de la longitud de la grieta de cinco veces la anchura de la zona transformada. La existencia del comportamiento de curva-R es una consecuencia natural de estos modelos.

Para confirmar estos modelos, que implican una zona de anchura h transformada alrededor de la grieta, se han realizado observaciones mediante

microscopía electrónica de transmisión, técnicas de difracción de rayos X y espectroscopía Raman[181, 182]. Los resultados han sido diversos, y mientras la microscopía de transmisión presenta problemas por el uso de las láminas delgadas, los otros dos métodos han dado valores que parecen coherentes con los modelos[183]. El análisis de la zona transformada revela que el aumento de tenacidad debido a la transformación tenaz puede atribuirse, pero no por completo, a la dilatación en la zona transformada, cuya forma y tamaño están determinados por un valor crítico del campo de tensiones en el fondo de grieta.

En el caso de las cerámicas de zircona parcialmente estabilizada (PSZ) este proceso de transformación tiene lugar en una zona más amplia debido a la mayor transformabilidad en comparación con las zirconas TZP. Por esta razón el mecanismo de transformación de fase suele incluirse a veces como un mecanismo de largo alcance, sin embargo en el caso de las zirconas TZP la transformación solo tiene lugar en punta de grieta, por lo que se puede considerar como un mecanismo de corto alcance.

1.6.2. MECANISMOS DE LARGO ALCANCE

1.6.2.1. Mecanismo de ligamentos resistentes

El mecanismo de ligamentos resistentes consiste en añadir una segunda fase a la matriz de tal forma que actúe como obstáculo o barrera para el avance de la grieta. Existen diferentes morfologías empleadas como reforzamiento entre las que caben destacar: (i) partículas rígidas (figura 1.19.a)[184, 185], (ii) láminas (figura 1.19.b)[186-188], (iii) fibras (figura 1.19.c)[189-192] y (iv) partículas dúctiles (figura 1.19.d)[193], aunque también pueden darse combinaciones de estas morfologías[194]. Entre todas estas opciones, una de las más efectivas para aumentar la tenacidad de los materiales cerámicos consiste en la incorporación de partículas metálicas dúctiles[195]. Estudios previos[196, 197] han mostrado que el principal mecanismo de reforzamiento responsable del aumento de la tenacidad en los materiales compuestos cerámica-metal es el puenteo de grieta producido por la deformación elasto-plástica de las

partículas metálicas. Esta característica que presentan los materiales compuestos cerámica-metal con una adherencia óptima entre las dos fases puede dar lugar a un comportamiento de crecimiento estable de grieta (curva-R)[198, 199]. En este tipo de comportamiento, las partículas metálicas ejercen tracciones de cierre que reducen el factor de intensidad de tensiones aplicado en la punta de la grieta, oponiéndose a que la grieta se abra más o se propague. Para que el reforzamiento tenga lugar, la grieta que avanza a través del material debe verse atraída hacia la partícula reforzante, de esta forma la partícula se puede descohesionar parcialmente de la matriz y deformarse plásticamente, absorbiendo la energía de propagación de la grieta con la formación de ligamentos resistentes que provocan un aumento de la tenacidad.

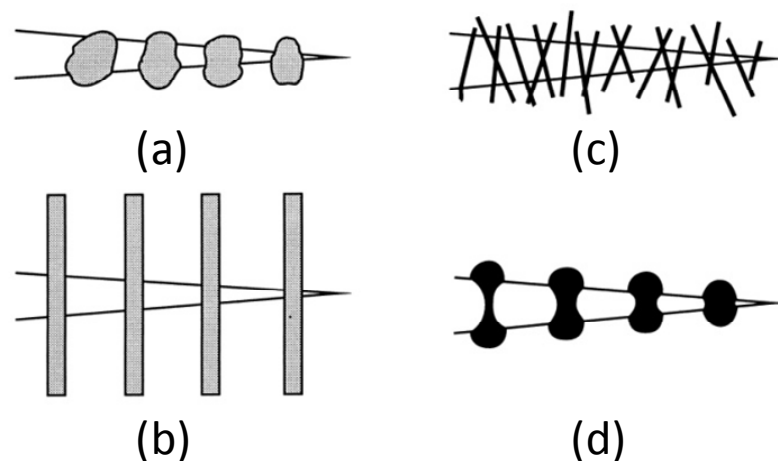


Figura 1.19. Mecanismo de reforzamiento por puenteo de grieta mediante: (a) partículas rígidas, (b) láminas, (c) fibras y (d) partículas dúctiles.

Para que se produzca la desviación de la grieta hacia las partículas reforzantes el coeficiente de expansión térmica y el módulo elástico de las mismas han de ser menores que el de la matriz, lo cual ocurre en la mayoría de los casos de materiales compuestos cerámica-metal. El nivel de reforzamiento debería aumentar con el incremento de partículas reforzantes, sin embargo, existe un límite superior a partir del cual se producen desventajas en algunas propiedades como la resistencia mecánica, el comportamiento frente a la corrosión o a alta temperatura. Por otro lado, un contenido en partículas metálicas por encima del 20 % en volumen produce un

aumento sustancial de la conductividad eléctrica[200]. Este hecho ha sido estudiado en base a la teoría de la percolación[201], la cual establece un valor umbral de concentración de fase dentro de una matriz a partir de la cual se forma una red interconectada de la fase dispersa, modificando propiedades del material final. En el caso de los materiales compuestos cerámica-metal, la principal modificación que se realiza al alcanzar el punto de percolación consiste en el aumento de la conductividad eléctrica, lo que habilita al material, por ejemplo, a poder ser mecanizado mediante técnicas de electroerosión. Por otro lado también parece lógico pensar que el reforzamiento será mayor cuanto mayor sea límite elástico del metal y el tamaño de partícula del mismo, sin embargo, si el tamaño de partícula es demasiado grande, la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre el metal y la cerámica puede derivar en la formación de microgrietas

Algunos ejemplos de materiales compuestos cerámica-metal son los que se han realizado con matriz de alúmina reforzada con níquel[202, 203], plata[204, 205], molibdeno[195, 196], cobre[206, 207], niobio[208, 209] y cromo[210]. Aunque también se han realizado estudios con matrices de vidrio, vitrocerámicas, hidroxiapatita y mullita.

De forma general, el método más sencillo para producir materiales compuestos cerámica-metal consiste en la preparación de la mezcla de los polvos, compactación y sinterización en atmósfera reductora o inerte para evitar la oxidación del metal. Sin embargo independientemente del método de procesamiento utilizado, el aspecto más importante es la adherencia de la interfase cerámica-metal y el grado de descohesión. Si la adherencia es muy fuerte, no se produce descohesión impidiendo la deformación plástica, por otro lado, si la adherencia es muy débil la partícula se desprejará de la matriz por completo y la grieta atravesará la partícula sin más reforzamiento que el que pueda producirse por deflexión. Cuando la adherencia es la adecuada la partícula se deforma plásticamente produciéndose un estrechamiento de la misma (formación de cuellos) que es el responsable del reforzamiento. Finalmente, para que el reforzamiento sea más efectivo la grieta debe alcanzar a la partícula en el centro de la

misma de tal forma que exista el máximo volumen de metal a ambos lados para que pueda deformarse.

1.7. OBJETIVOS

En general, todos los biomateriales se desarrollan para mantener un equilibrio entre sus propiedades mecánicas y la relación bioquímica del material con los tejidos. Ambas áreas son de gran importancia para que se llegue a implantar con éxito el material. Sin embargo, en la mayoría (si no en todos los casos) de los implantes integrados en un sistema biológico, se requiere un mayor rango de propiedades, por ejemplo, similitud entre sus propiedades elásticas, que no existan problemas de diagnóstico, etc. Por tanto, existe una necesidad clínica que sólo puede ser llevada a cabo con el diseño de materiales que exhiban una combinación de múltiples propiedades. Este objetivo se puede conseguir mediante la combinación de materiales disimilares en un solo material que puede mostrar propiedades superiores comparados a los materiales monolíticos que los constituyen[201]. La mayoría de los materiales así obtenidos muestran un aumento notable de las propiedades mecánicas, siendo un conocido ejemplo los materiales compuestos cerámica-metal también denominados cermets.

La mayor ventaja de los cermets es que pueden combinar las propiedades disimilares de los materiales cerámicos y los metálicos en un solo material. Debido a la gran cantidad de posibles combinaciones de sus componentes, este campo es muy creativo y ofrece la posibilidad de desarrollar nuevos materiales con un rango de propiedades que generan varias funciones, es decir, que sean **materiales multifuncionales**. Estas funcionalidades, relacionadas con el campo de la cirugía reconstructiva de tejidos duros, pueden ser por ejemplo, altas propiedades estructurales (resistencia mecánica, dureza, bajo desgaste, etc.), combinadas con una compatibilidad mecánica entre el material y los tejidos que reemplaza, ausencia de problemas de diagnóstico relacionados con los procedimientos de resonancia magnética nuclear, unidos a la conductividad eléctrica de los materiales compuestos que posibilita su mecanizado por electroerosión (contenido de metal cerca del punto de percolación 20% en volumen de fase metálica), etc.

La multifuncionalidad puede ser integrada dentro de un material en **diferentes escalas dimensionales** aumentando su complejidad y su interconectividad según descenden estas. Esta posibilidad revela claramente el poder de los materiales compuestos para generar estructuras complejas que están organizadas jerárquicamente en nano, micro y meso niveles para cubrir las necesidades de los diferentes sistemas.

Otra ventaja de los materiales compuestos cerámica-metal radica en la posibilidad de que pueda darse más de un mecanismo de reforzamiento a la vez. Estos mecanismos pueden interactuar provocando, en ocasiones, una **interacción sinérgica**. Los primeros estudios teóricos sobre las interacciones sinérgicas fueron realizados por Amaziago y Budiansky[211] basándose en los resultados experimentales de Li et al.[212] y Chen et al.[213]. Posteriormente han surgido más trabajos de este tipo que han puesto claramente de manifiesto que la combinación de múltiples mecanismos de reforzamiento puede provocar un mayor incremento de la tenacidad y la resistencia mecánica que el que correspondería a cada mecanismo por separado.

El principal objetivo de la presente investigación será el desarrollo de materiales biocompatibles compuestos cerámica-Nb micro y nanoestructurados con una mayor estabilidad frente al envejecimiento acelerado, bajo desgaste y propiedades mecánicas superiores a los materiales cerámicos que se emplean actualmente en aplicaciones biomédicas estructurales (tejido duro) y una mayor biocompatibilidad comparada con los metales que se utilizan actualmente (Co-Cr, acero, etc.). Para ello, se ha utilizado como principal herramienta el diseño microestructural, con el que se pretende controlar simultáneamente la morfología y distribución de los diversos **componentes disimilares a diferentes escalas**, y establecer **relaciones sinérgicas** entre los diferentes mecanismos de reforzamiento.

BIBLIOGRAFÍA

1. <http://www.ahrq.gov/news/nn/nn071807.htm>.
2. <http://www.mrg.net/>. Millenium Research Group.
3. Rosenberg, E.S., et al., *A comparison of characteristics of implant failure and survival in periodontally compromised and periodontally healthy patients: A clinical report*. International Journal of Oral & Maxillofacial Implants, 2004. **19**(6): p. 873-879.
4. Perry, J. and E. Lenchewski, *Clinical performance and 5-year retrospective evaluation of Frialit-2 implants*. International Journal of Oral & Maxillofacial Implants, 2004. **19**(6): p. 887-891.
5. Machtei, E.E., et al., *Dental implants placed in previously failed sites: survival rate and factors affecting the outcome*. Clinical Oral Implants Research, 2008. **19**(3): p. 259-264.
6. www.isiknowledge.com (ISI Web of Knowledge).
7. Black, J., *Fundamentals of Biocompatibility*. 1992, New York: Marcel Dekker.
8. Williams, D.F. and J. Cunningham, *Materials In Clinical Dentistry*. 1979, Oxford, UK: Oxford University Press.
9. Park, J.B. and R.S. Lakes, *Biomaterials An Introduction*. 1992, New York: Plenum Press.
10. Valiathan, M.S. and V.K. Krishnan, *Biomaterials: An overview*. National Medical Journal of India, 1999. **12**(6): p. 270-274.
11. Sumita, M., T. Hanawa, and S.H. Teoh. *Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials - Review*. in *Symposium on Fusion of the Medical Treatment and Materials that Support Healthy, Safe Society*. 2004. Tsukuba, JAPAN.
12. Williams, D.F., *Science and Technology: A Comprehensive Treatment*. Medical and Dental Materials, ed. R.W. Cahn, P. Haasen, and E.J. Kramer. Vol. 14. 1993: Wiley-VCH.

13. Breme, J. and V. Biehl, *Handbook of Biomaterials Properties: Metallic Biomaterials*, ed. J. Black and G. Hastings. 1998: Springer.
14. Dunstan, E., et al., *Chromosomal aberrations in the peripheral blood of patients with metal-on-metal hip bearings*. Journal of Bone and Joint Surgery-American Volume, 2008. **90A**(3): p. 517-522.
15. Pandit, H., et al., *Pseudotumours associated with metal-onmetal hip resurfacings*. Journal of Bone and Joint Surgery-British Volume, 2008. **90B**(7): p. 847-851.
16. Huber, M., et al., *Presence of corrosion products and hypersensitivity-associated reactions in periprosthetic tissue after aseptic loosening of total hip replacements with metal bearing surfaces*. Acta Biomaterialia, 2009. **5**(1): p. 172-180.
17. Mabilletau, G., et al., *Metal-on-metal hip resurfacing arthroplasty A review of periprosthetic biological reactions*. Acta Orthopaedica, 2008. **79**(6): p. 734-747.
18. Sarmiento-Gonzalez, A., et al., *Titanium levels in the organs and blood of rats with a titanium implant, in the absence of wear, as determined by double-focusing ICP-MS*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009. **393**(1): p. 335-343.
19. Okazaki, Y. and E. Goth, *Metal release from stainless steel, Co-Cr-Mo-Ni-Fe and Ni-Ti alloys in vascular implants*. Corrosion Science, 2008. **50**(12): p. 3429-3438.
20. Walter, L.R., et al., *Distribution of chromium and cobalt ions in various blood fractions after resurfacing hip arthroplasty*. Journal of Arthroplasty, 2008. **23**(6): p. 814-821.
21. Ernstberger, T., G. Heidrich, and G. Buchhorn, *Postimplantation MRI with cylindric and cubic intervertebral test implants: evaluation of implant shape, material, and volume in MRI artifacting - an in vitro study*. Spine Journal, 2007. **7**(3): p. 353-359.
22. Leclot, H., *Artifacts in magnetic resonance imaging of the spine after surgery with or without implant*. European Spine Journal, 1994. **3**(5): p. 240-5.

23. Raphael, B., et al., *MRI comparison of periprosthetic structures around zirconium knee prostheses and cobalt chrome prostheses*. American Journal of Roentgenology, 2006. **186**(6): p. 1771-1777.
24. Ellis, R.H. and J. Mulvein, *Cardiovascular effects of methylmethacrylate*. Journal of Bone and Joint Surgery-British Volume, 1974. **B 56**(1): p. 59-61.
25. Gresham, G.A., Kuczynski, A., and Rosborough, D., *Fatal Fat Embolism following Replacement Arthroplasty for Transcervical Fractures of Femur*. British Medical Journal, 1971. **2**(5762): p. 617-&.
26. Homsy, C.A., et al., *Some physiological aspects of prosthesis stabilization with acrylic polymer*. Journal of Biomedical Materials Research, 1972. **6**(4): p. 165-&.
27. Kaufmann, T.J., et al., *Cardiovascular effects of polymethylmethacrylate use in percutaneous vertebroplasty*. American Journal of Neuroradiology, 2002. **23**(4): p. 601-604.
28. Orsini, E.C., et al., *Cardiopulmonary function and pulmonary microemboli during arthroplasty using cemented or noncemented components - the role of intramedullar pressure*. Journal of Bone and Joint Surgery-American Volume, 1987. **69A**(6): p. 822-832.
29. Pazzaglia, U.E., et al., *Involvement of metal particles in loosening of metal-plastic total hip prostheses*. Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery, 1985. **104**(3): p. 164-174.
30. Affatato, S., et al., *Mixed oxides prosthetic ceramic ball heads. Part 3: effect of the ZrO₂ fraction on the wear of ceramic on ceramic hip joint prostheses. A long-term in vitro wear study*. Biomaterials, 2001. **22**(7): p. 717-723.
31. Benz, E.B., et al., *Transmission electron microscopy of intracellular particles of polyethylene from joint replacement prostheses: size distribution and cellular response*. Biomaterials, 2001. **22**(21): p. 2835-2842.
32. Fruh, H.J. and G. Willmann, *Tribological investigations of the wear couple alumina-CFRP for total hip replacement*. Biomaterials, 1998. **19**(13): p. 1145-1150.

33. Lohmann, C.H., et al., *Ceramic and PMMA particles differentially affect osteoblast phenotype*. *Biomaterials*, 2002. **23**(8): p. PII S0142-9612(01)00312-X.
34. Tipper, J.L., et al., *Alumina-alumina artificial hip joints. Part II: Characterisation of the wear debris from in vitro hip joint simulations*. *Biomaterials*, 2002. **23**(16): p. PII S0142-9612(02)00048-0.
35. Rahaman, M.N., et al., *Ceramics for Prosthetic Hip and Knee Joint Replacement*. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. **90**(7): p. 1965-1988.
36. Willmann, G., *Improving bearing surfaces of artificial joints*. *Advanced Engineering Materials*, 2001. **3**(3): p. 135-141.
37. Kaufman, A.M., et al., *Human macrophage response to UHMWPE, TiAlV, CoCr, and alumina particles: Analysis of multiple cytokines using protein arrays*. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2008. **84A**(2): p. 464-474.
38. Bizot, P., et al., *Ceramic/ceramic total hip arthroplasty*. *Journal of Orthopaedic Science*, 2000. **5**(6): p. 622-7.
39. D'Antonio, J., et al., *New experience with alumina-on-alumina ceramic bearings for total hip arthroplasty*. *Journal of Arthroplasty*, 2002. **17**(4): p. 390-397.
40. Garino, J.P., *Bioceramics in Joint Arthroplasty*. Review of controlled clinical studies with ceramic on ceramic total hip replacements in the United States of America, ed. H. Zippel and M. Dietrich. 2003, Berlin: Steinkopff Verlag.
41. Hamadouche, M., et al., *Alumina-on-alumina total hip arthroplasty - A minimum 18.5-year follow-up study*. *Journal of Bone and Joint Surgery-American Volume*, 2002. **84A**(1): p. 69-77.
42. Report, *Emerging Trends, Technologies and Opportunities in the Markets for Orthopedic Biomaterials*, L. Worldwide MedMarket Diligence, CA, USA, Editor. 2006.
43. <http://www.fda.gov/>.
44. Diwanji, S.R., et al., *Fracture of the ABC (R) ceramic liner - A report of three cases*. *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 2007(464): p. 242-246.
45. Maher, S.A., et al., *Mechanical performance of ceramic acetabular liners under impact conditions*. *Journal of Arthroplasty*, 2003. **18**(7): p. 936-941.

46. Park, Y.S., et al., *Ceramic failure after total hip arthroplasty with an alumina-on-alumina bearing*. Journal of Bone and Joint Surgery-American Volume, 2006. **88A**(4): p. 780-787.
47. Piconi, C., et al., *On the fracture of a zirconia ball head*. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 2006. **17**(3): p. 289-300.
48. Richter, H.G. and G. Willmann, *Reliability of ceramic components for total hip endoprostheses*. British Ceramic Transactions, 1999. **98**(1): p. 29-34.
49. Deville, S., J. Chevalier, and L. Gremillard, *Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia*. Biomaterials, 2006. **27**(10): p. 2186-2192.
50. Richter, H.G., *Fractography of bioceramics*. Fractography of Advanced Ceramics, 2002. **223**: p. 157-180.
51. Bruce Burlington, D., *Steam Re-Sterilization Causes Deterioration of Zirconia Ceramic Heads of Total Hip Prostheses*. 1997: US Food and Drug Administration Warning.
52. Willmann, G., *Ceramic femoral heads for total hip arthroplasty*. Advanced Engineering Materials, 2000. **2**(3): p. 114-122.
53. Lawn, B.R., *Fracture of Brittle Solids*. 1993, New York: Cambridge University Press.
54. Chevalier, J., C. Olagnon, and G. Fantozzi, *Subcritical crack propagation in 3Y-TZP ceramics: Static and cyclic fatigue*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(11): p. 3129-3138.
55. De Aza, A.H., et al., *Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses*. Biomaterials, 2002. **23**(3): p. 937-945.
56. Dubok, V.A., *Bioceramics - Yesterday, today, tomorrow*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2000. **39**(7-8): p. 381-394.
57. Claes, L., W. Hutter, and R. Weiss, *Mechanical Properties of carbon reinforced polysulfone plates for internal fixation*. in *Biological and Biomedical*

- Performance of Biomaterials*, ed. P. Christel, A. Meunier, and A.J.C. Lee. 1997, Amsterdam: Elsevier.
58. Yang, J.M., et al., *Effect of MMA-g-UHMWPE grafted fiber on mechanical properties of acrylic bone cement*. Journal of Biomedical Materials Research, 1997. **38**(4): p. 361-369.
 59. Pourdeyhimi, B., et al., *Fracture-toughness of kevlar-29 - poly(methyl methacrylate) composite-materials for surgical implantations*. Annals of Biomedical Engineering, 1986. **14**(3): p. 277-294.
 60. Shinzato, S., et al., *Bioactive polymethyl methacrylate-based bone cement: Comparison of glass beads, apatite- and wollastonite-containing glass-ceramic, and hydroxyapatite fillers on mechanical and biological properties*. Journal of Biomedical Materials Research, 2000. **51**(2): p. 258-272.
 61. Ambrosio, L., et al., *Composite hydrogels for intervertebral disc prostheses*. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 1996. **7**(5): p. 251-254.
 62. Kolarik, J., et al., *Mechanical-properties of model synthetic tendons*. Journal of Biomedical Materials Research, 1981. **15**(2): p. 147-157.
 63. Andriano, K.P., A.U. Daniels, and J. Heller, *Biocompatibility and mechanical-properties of a totally absorbable composite-material for orthopedic fixation devices*. Journal of Applied Biomaterials, 1992. **3**(3): p. 197-206.
 64. Evans, S.L. and P.J. Gregson, *Numerical optimization of the design of a coated, cementless hip prosthesis*. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 1994. **5**(8): p. 507-510.
 65. Mukherjee, D.P. and S. Saha, *The application of new composite-materials for total joint arthroplasty*. Journal of Long-Term Effects of Medical Implants, 1993. **3**(2): p. 131-141.
 66. Otani, T., L.A. Whiteside, and S.E. White, *Strain distribution in the proximal femur with flexible composite and metallic femoral components under axial and torsional loads*. Journal of Biomedical Materials Research, 1993. **27**(5): p. 575-585.

67. Shirandami, R. and Esat, Il, *New design of hip-prosthesis using carbon-fiber reinforced composite*. Journal of Biomedical Engineering, 1990. **12**(1): p. 19-22.
68. Sundaresan, M.J., E.G. Henneke, and K.L. Reifsnider, *Prediction of fatigue life of composite femoral prostheses using acoustic-emission technique*. Journal of Composites Technology & Research, 1994. **16**(2): p. 127-131.
69. Witschger, P.M., et al., *Biomechanical evaluation of a biodegradable composite as an adjunct to internal-fixation of proximal femur fractures*. Journal of Orthopaedic Research, 1991. **9**(1): p. 48-53.
70. Morrison, C., et al., *In-vitro biocompatibility testing of polymers for orthopedic implants using cultured fibroblasts and osteoblasts*. Biomaterials, 1995. **16**(13): p. 987-992.
71. Barrows, T.H., *Degradable implant materials: a review of synthetic absorbable polymers and their applications*. Clinical Materials, 1986. **1**: p. 233-257.
72. Middleton, J.C. and A.J. Tipton, *Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices*. Biomaterials, 2000. **21**(23): p. 2335-2346.
73. Filip, P., et al. *TiAlV/Al₂O₃/TiNi shape memory alloy smart composite biomaterials for orthopedic surgery*. in *International Conference on Martensitic Transformations*. 1998. San Carlos Barilo, Argentina.
74. Shi, W., et al., *Properties of titanium biomaterial fabricated by sinter-bonding of titanium/hydroxyapatite composite surface-coated layer to pure bulk titanium*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2002. **337**(1-2): p. 104-109.
75. Li, J.P., et al., *Biological performance in goats of a porous titanium alloy-biphasic calcium phosphate composite*. Biomaterials, 2007. **28**(29): p. 4209-4218.
76. Shamsul, J.B., A.Z. Nurhidayah, and C.M. Ruzaidi, *Characterization of cobalt-chromium-HAP biomaterial for biomedical application*. Journal of Applied Sciences Research, 2007. **3**(11): p. 1544-1553.
77. Witte, F., et al., *Biodegradable magnesium-hydroxyapatite metal matrix composites*. Biomaterials, 2007. **28**(13): p. 2163-2174.

78. Moyen, B.J.L., et al., *Effects on intact femora of dogs of application and removal of metal plates - metabolic and structural study comparing stiffer and more flexible plates*. Journal of Bone and Joint Surgery-American Volume, 1978. **60**(7): p. 940-947.
79. Wang, M. and W. Bonfield, *Chemically coupled hydroxyapatite-polyethylene composites: structure and properties*. Biomaterials, 2001. **22**(11): p. 1311-1320.
80. Ramakrishna, S., et al., *Biomedical applications of polymer-composite materials: a review*. Composites Science and Technology, 2001. **61**(9): p. 1189-1224.
81. Nath, S., S. Bodhak, and B. Basu, *HDPE-Al₂O₃-HA_p Composites for Biomedical Applications: Processing and Characterizations*. Journal Of Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials, 2009. **88B**(1): p. 1-11.
82. Rothon, R., *Particulate-filled polymer composites*. 1995, New York: Longman Scientific and Technical.
83. Sadi, A.Y., et al., *The effect of partially stabilized zirconia on the mechanical properties of the hydroxyapatite-polyethylene composites*. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 2004. **15**(8): p. 853-858.
84. Ning, C.Q. and Y. Zhou, *In vitro bioactivity of a biocomposite fabricated from HA and Ti powders by powder metallurgy method*. Biomaterials, 2002. **23**(14): p. 2909-2915.
85. Bismayer, U., et al. *From dental enamel to synthetic hydroxyapatite - Metal composites*. in *6th Asian Symposium on Biomedical Materials (ASM6)*. 2004. Emei, PEOPLES R CHINA.
86. Verne, E., et al., *Na₂O-CaO-SiO₂ glass-ceramic matrix biocomposites*. Journal of Materials Science, 2001. **36**(11): p. 2801-2807.
87. Verne, E., C.V. Brovarone, and D. Milanese, *Glass-matrix biocomposites: Synthesis and characterization*. Journal of Biomedical Materials Research, 2000. **53**(4): p. 408-413.
88. Gunther, R., et al., *Advanced alumina composites reinforced with titanium-based alloys*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(7): p. 1509-1513.

89. Gunther, R., et al., *Advanced alumina composites reinforced with Nb-based alloys*. Advanced Engineering Materials, 2002. **4**(3): p. 121-125.
90. Pattanayak, D.K., et al., *Apatite wollastonite-titanium biocomposites: Synthesis and in vitro evaluation*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(7): p. 2172-2176.
91. Yoshida, K., et al., *Development of 3Y-PSZ/AISI 316L composites for joint prostheses*. Journal of the Japan Institute of Metals, 2005. **69**(8): p. 793-800.
92. Mishina, H., Y. Inumaru, and K. Kaitoku, *Fabrication of ZrO₂/AISI316L functionally graded materials for joint prostheses*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 2008. **475**(1-2): p. 141-147.
93. Yoshida, K., et al., *Mechanical properties of titanium cermets for joint prostheses*. Materials Transactions, 2006. **47**(2): p. 418-425.
94. Chu, C.L., et al., *In vivo study on biocompatibility and bonding strength of hydroxyapatite-20vol%Ti composite with bone tissues in the rabbit*. Bio-Medical Materials and Engineering, 2006. **16**(3): p. 203-213.
95. Cardarelli, F., *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference. - 2nd ed.* 2000, London: Springer, Verlag.
96. www.goodfellow.com.
97. Carter, C.B. and M.G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*. 2007, New York: Springer.
98. Akahori, T., et al., *Effects of thermomechanical processings on fatigue properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for biomedical applications*. Journal of the Japan Institute of Metals, 2003. **67**(11): p. 652-660.
99. Eisenbarth, E., et al., *Biocompatibility of beta-stabilizing elements of titanium alloys*. Biomaterials, 2004. **25**(26): p. 5705-5713.
100. Li, S.J., et al., *Effect of Nb on microstructural characteristics of Ti-Nb-Ta-Zr alloy for biomedical applications*. Materials Transactions, 2002. **43**(12): p. 2964-2969.

101. Wu, E.Y., K.L. Ou, and Y.N. Pan, *Enhancement of biocompatibility on bioactive Ti-Nb-based alloy by high-density plasma modification*. Materials Transactions, 2007. **48**(12): p. 3164-3169.
102. Fathi, M.H., et al., *Novel hydroxyapatite/niobium surface coating for endodontic dental implant*. Surface Engineering, 2006. **22**(5): p. 353-358.
103. Pfluger, G., et al., *Niobium as biomaterial for hip prostheses in the dog*. Zeitschrift Fur Orthopadie Und Ihre Grenzgebiete, 1983. **121**(4): p. 365-365.
104. Kokubo, T., H.M. Kim, and M. Kawashita, *Novel bioactive materials with different mechanical properties*. Biomaterials, 2003. **24**(13): p. 2161-2175.
105. Godley, R., D. Starosvetsky, and I. Gotman, *Bonelike apatite formation on niobium metal treated in aqueous NaOH*. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 2004. **15**(10): p. 1073-1077.
106. Matsuno, H., et al., *Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium*. Biomaterials, 2001. **22**(11): p. 1253-1262.
107. O'Brien, B., J. Stinson, and W. Carroll, *Development of a new niobium-based alloy for vascular stent applications*. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2008. **1**(4): p. 303-312.
108. Hulbert, S.F., et al., *Potential of ceramic materials as permanently implantable skeletal prostheses*. Journal of Biomedical Materials Research, 1970. **4**(3): p. 433-456.
109. Griss, P. and E. Werner, *Mechanical Properties of Biomaterials: Alumina ceramic, bioglass and silicon nitride. A comparative biocompatibility study*, ed. G.W. Hastings and D.F. Williams. 1980: John Wiley.
110. Green, D.J., *An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics*. 1998: Cambridge University Press.
111. Munz, D. and T. Fett, *Ceramics: Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection*. 1999: Springer Verlag.

112. Willmann, G., *Survival rate and reliability of ceramic femoral heads for total hip arthroplasty*. Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik, 1998. **29**(10): p. 595-604.
113. Ratner, B.D., et al., *Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine*. 1996: Publ. Academic Press.
114. Piconi, C., et al., *Analysis of a failed alumina THR ball head*. Biomaterials, 1999. **20**(18): p. 1637-1646.
115. Hasegawa, M., A. Sudo, and A. Uchida, *Alumina ceramic-on-ceramic total hip replacement with a layered acetabular component*. Journal of Bone and Joint Surgery-British Volume, 2006. **88B**(7): p. 877-882.
116. Poggie, R.A., T.R. Turgeon, and R.D. Coutts, *Failure analysis of a ceramic bearing acetabular component*. Journal of Bone and Joint Surgery-American Volume, 2007. **89A**(2): p. 367-375.
117. Bal, B.S., et al., *The significance of metal staining on alumina femoral heads in total hip arthroplasty*. Journal of Arthroplasty, 2007. **22**(1): p. 14-19.
118. Bal, B.S., et al., *A review of ceramic bearing materials in total joint arthroplasty*. Hip International, 2007. **17**(1): p. 21-30.
119. Heimke, G., S. Leyen, and G. Willmann, *Knee arthroplasty: recently developed ceramics offer new solutions*. Biomaterials, 2002. **23**(7): p. 1539-1551.
120. Koshino, T., et al., *Cemented ceramic YMCK total knee arthroplasty in patients with severe rheumatoid arthritis*. Journal of Arthroplasty, 2002. **17**(8): p. 1009-1015.
121. Minoda, Y., et al., *Polyethylene wear particle generation in vivo in an alumina medial pivot total knee prosthesis*. Biomaterials, 2005. **26**(30): p. 6034-6040.
122. Jiang, G.W. and D.G. Shi, *Coating of hydroxyapatite on highly porous Al_2O_3 substrate for bone substitutes*. Journal of Biomedical Materials Research, 1998. **43**(1): p. 77-81.
123. Takaoka, T., et al., *Histological and biochemical evaluation of osteogenic response in porous hydroxyapatite coated alumina ceramics*. Biomaterials, 1996. **17**(15): p. 1499-1505.

124. Yamashita, K., et al., *Electrophoretic coating of multilayered apatite composite on alumina ceramics*. Journal of Biomedical Materials Research, 1998. **43**(1): p. 46-53.
125. Boyan, B.D., et al., *Role of material surfaces in regulating bone and cartilage cell response*. Biomaterials, 1996. **17**(2): p. 137-146.
126. Bren, L., et al. *Effect of surface characteristics of metallic biomaterials on interaction with osteoblast cells*. in *Transactions - 7th World Biomaterials Congress*. 2004.
127. Tiwari, A., et al., *Development of a hybrid cardiovascular graft using a tissue engineering approach*. Faseb Journal, 2002. **16**(8): p. UNSP 0892-6682/02/0016-0791.
128. Fischer, H., et al., *Bioactivation of inert alumina ceramics by hydroxylation*. Biomaterials, 2005. **26**(31): p. 6151-6157.
129. Christel, P., et al., *Biomechanical compatibility and desing of ceramic implants for orthopedic surgery, Bioceramics: Material Characteristics Versus in Vivo Behavior*. Annals of the New York Academy of Sciences, 1988. **523**: p. 234-256.
130. Chevalier, J., L. Gremillard, and S. Deville, *Low-Temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants*. Annual Review of Materials Research, 2007. **37**: p. 1-32.
131. Clarke, I.C., et al., *Current status of zirconia used in total hip implants*. Journal of Bone and Joint Surgery-American Volume, 2003. **85A**: p. 73-84.
132. Haraguchi, K., et al., *Phase transformation of a zirconia ceramic head after total hip arthroplasty*. Journal of Bone and Joint Surgery-British Volume, 2001. **83B**(7): p. 996-1000.
133. Santos, E.M., et al., *Examination of surface and material properties of explanted Zirconia femoral heads*. Journal of Arthroplasty, 2004. **19**(7): p. 30-34.
134. Masonis, J.L., et al., *Zirconia femoral head fractures - A clinical and retrieval analysis*. Journal of Arthroplasty, 2004. **19**(7): p. 898-905.
135. Basu, B., *Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics*. International Materials Reviews, 2005. **50**(4): p. 239-256.

136. Piconi, C. and G. Maccauro, *Zirconia as a ceramic biomaterial*. Biomaterials, 1999. **20**(1): p. 1-25.
137. Li, P. and I.W. Chen, *Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants* Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(5): p. 1281-1288.
138. Li, P., I.W. Chen, and J.E. Pennerhahn, *Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(1): p. 118-128.
139. Ma, Y.X., et al., *Tetragonal-to-monoclinic transformation in Mg-PSZ studied by in situ neutron diffraction*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(3): p. 465-472.
140. Rieth, P.H., J.S. Reed, and A.W. Naumann, *Fabrication and flexural strength of ultrafine-grained yttria-stabilized zirconia*. American Ceramic Society Bulletin, 1976. **55**(8): p. 717-&.
141. Gupta, T.K., et al., *Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia*. Journal of Materials Science, 1977. **12**(12): p. 2421-2426.
142. Cales, B. *Fractures des têtes de prothèses de hanche en Zirconie*. <http://www.maitrise-orthop.com/corpusmaitri/orthopaedic/96/cales/cales.shtml>. 2000
143. Cales, B., *Zirconia as a sliding material - Histologic, laboratory, and clinical data*. Clinical Orthopaedics and Related Research, 2000(379): p. 94-112.
144. *Agence Française de Sécurité Sanitaire et des produits de Santé. Décision portant sur la suspension d'utilisation de certaines têtes de prothèse de hanche en céramique de zirconie*. <http://afssaps-tst.afssaps.fr/html/htm/alertes/filalert/dm010808.htm>. 2001
145. *US Food and Drug Administration. Recall of Zirconia Ceramic Femoral Heads for Hip Implants*. <http://www.fda.gov/cdrh/recalls/zirconiahip.html>. 2001.
146. Lawson, S., *Environmental Degradation of Zirconia Ceramics* Journal of the European Ceramic Society, 1995. **15**(6): p. 485-502.

147. Sato, T., et al., *Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO₂ Poly crystals by Annealing under Controlled Humidity Conditions*. Journal of the American Ceramic Society, 1985. **68**(12): p. C320-C322.
148. Ohmichi, N., et al., *Phase transformation of zirconia ceramics by annealing in hot water*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1999. **107**(2): p. 128-133.
149. Ohmichi, N., et al., *Phase transformation of zirconia ceramics by annealing in hot water (Part 2)*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1999. **107**(9): p. 820-826.
150. Yasuda, K., Y. Goto, and H. Takeda, *Influence of tetragonality on tetragonal-to-monoclinic phase transformation during hydrothermal aging in plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings*. Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(5): p. 1037-1042.
151. Yoshimura, M., *Phase-Stability Of Zirconia*. American Ceramic Society Bulletin, 1988. **67**(12): p. 1950-1955.
152. Lange, F.F., G.L. Dunlop, and B.I. Davis, *Degradation During Aging of Transformation-Toughened ZrO₂-Y₂O₃ Materials at 250°C*. Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(3): p. 237-240.
153. Sato, T., S. Ohtaki, and M. Shimada, *Transformation of yttria partially stabilized zirconia by low-temperature annealing in air*. Journal of Materials Science, 1985. **20**(4): p. 1466-1470.
154. Tsukama, K. and M. Shimada, *Thermal-stability of Y₂O₃-partially stabilized zirconia (Y-PSZ) and Y-PSZ/Al₂O₃ composites*. Journal of Materials Science Letters, 1985. **4**(7): p. 857-861.
155. Kim, D.J., *Influence of aging environment on low-temperature degradation of tetragonal zirconia alloys*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(7): p. 897-903.
156. Kim, D.J., H.J. Jung, and D.H. Cho, *Phase-Transformations of Y₂O₃ and Nb₂O₅ Doped Tetragonal Zirconia During Low-Temperature Aging in Air*. Solid State Ionics, 1995. **80**(1-2): p. 67-73.

157. Shojai, F. and T.A. Mäntylä, *Chemical stability of yttria doped zirconia membranes in acid and basic aqueous solutions: chemical properties, effect of annealing and ageing time*. Ceramics International, 2001. **27**(3): p. 299-307.
158. Schubert, H. and G. Petzow, *Advanced Ceramics*, ed. S. Somiya, N. Yamamoto, and H. Yanagida. Vol. 24A, Science and Technology of Zirconia III. 1988, Westerville, OH: American Ceramic Society. 21-28.
159. Yoshimura, M., et al., *Role Of H₂O On The Degradation Process Of Y-TZP*. Journal of Materials Science Letters, 1987. **6**(4): p. 465-467.
160. Sato, T. and M. Shimada, *Transformation Of Yttria-Doped Tetragonal ZrO₂ Polycrystals By Annealing In Water*. Journal of the American Ceramic Society, 1985. **68**(6): p. 356-359.
161. Kim, Y.S., C.H. Jung, and J.Y. Park, *Low-temperature degradation of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals under aqueous-solutions*. Journal of Nuclear Materials, 1994. **209**(3): p. 326-331.
162. Livage, J., K. Doi, and C. Mazieres, *Nature and Thermal Evolution of Amorphous Hydrated Zirconium Oxide*. Journal of the American Ceramic Society, 1968. **51**(6): p. 349-&.
163. Fabris, S., A.T. Paxton, and M.W. Finnis, *A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only*. Acta Materialia, 2002. **50**(20): p. PII S1359-6454(02)00385-3.
164. Kountouros, P. and G. Petzow, *Defect Chemistry, In Science and Technology of Zirconia V*, ed. S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, and R.H.J. Hannink. 1994, Lancaster, PA: The American Ceramic Society, Technomic.
165. Guo, X., *Hydrothermal degradation mechanism of tetragonal Zirconia*. Journal of Materials Science, 2001. **36**(15): p. 3737-3744.
166. Guo, X. and J.Q. He, *Hydrothermal degradation of cubic zirconia*. Acta Materialia, 2003. **51**(17): p. 5123-5130.
167. Guo, X. and T. Schober, *Water incorporation in tetragonal zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **87**(4): p. 746-748.

168. Weber, W. and W. Rieger, *ZrO₂-TZP in Dentistry - Material, properties and applications*. Key Engineering Materials, 2001. **192-195**: p. 929-932.
169. Helmer, J.D. and T.D. Driskell, *Research on bioceramics.*, in *Symp. on Use of Ceramics as Surgical Implants*. 1969: Clemson University, South Carolina, USA.
170. Garvie, R.C., et al., *Biocompatibility of magnesia-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) ceramics*. Journal of Materials Science, 1984. **19**(10): p. 3224-3228.
171. Hulbert, S.F., S.J. Morrison, and Klawitte.Jj, *Tissue reaction to 3 ceramics of porous and non-porous structures*. Journal of Biomedical Materials Research, 1972. **6**(5): p. 347-&.
172. Ferraris, M., et al., *Coatings on zirconia for medical applications*. Biomaterials, 2000. **21**(8): p. 765-773.
173. Uchida, M., et al., *Apatite-forming ability of a zirconia/alumina nano-composite induced by chemical treatment*. Journal of Biomedical Materials Research, 2002. **60**(2): p. 277-282.
174. Kingery, W.D., H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*. 1986, New York, USA: John Wiley and Son.
175. Evans, A.G. and K.T. Faber, *Crack-Growth Resistance of Microcracking Brittle Materials*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. **67**(4): p. 255-260.
176. Heuer, A.H., *Transformation Toughening in ZrO₂-Containing Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1987. **70**(10): p. 689-698.
177. McMeeking, R.M. and A.G. Evans, *Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials*. Journal of the American Ceramic Society, 1982. **65**(5): p. 242-246.
178. Lange, F.F., *Fracture Mechanics of Ceramics*. Measurements, transformation and high temperature fracture, ed. R.C. Bradt, et al. Vol. 6. 1983, New York, USA.
179. Marshall, D.B., A.O. Evans, and M.D. Dovry, *Fracture Mechanics of Ceramics*, ed. R.C. Bradt, et al. Vol. 6. 1983, New York, USA.
180. Swain, M.V. and L.R.F. Rose, *Advances in Fracture Research*. Toughening of ceramics. Vol. 1. 1984.

181. Dadkhah, M.S., et al., *Direct measurement of transformation zone strains in toughened zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 1991. **74**(3): p. 584-592.
182. Martinez, J., et al., *Uso de la espectroscopia Raman en la determinación de fases en el Y-PSZ monocristalino*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 1991. **30**(4): p. 251-256.
183. Clarke, D.R. and K.T. Faber, *Fracture of ceramics and glasses*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1987. **48**(11): p. 1115-1157.
184. Rapacz-Kmita, A., A. Slosarczyk, and Z. Paszkiewicz, *Mechanical properties of HAp-ZrO₂ composites*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(8): p. 1481-1488.
185. Santos, C., et al., *Mechanical properties and cytotoxicity of 3Y-TZP bioceramics reinforced with Al₂O₃ particles*. Ceramics International, 2009. **35**(2): p. 709-718.
186. Bloyer, D.R., K.T.V. Rao, and R.O. Ritchie, *Resistance-curve toughening in ductile/brittle layered structures: Behavior in Nb/Nb₃Al laminates*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1996. **216**(1-2): p. 80-90.
187. Bloyer, D.R., K.T.V. Rao, and R.O. Ritchie, *Fracture toughness and R-curve behavior of laminated brittle-matrix composites*. Metallurgical and Materials Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science, 1998. **29**(10): p. 2483-2496.
188. Bloyer, D.R., K.T.V. Rao, and R.O. Ritchie, *Fatigue-crack propagation behavior of ductile/brittle laminated composites*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1999. **30**(3): p. 633-642.
189. Akatsu, T., et al., *Effects of whisker content and dimensions on the R-curve behavior of an alumina matrix composite reinforced with silicon carbide whiskers*. Journal of Materials Research, 2001. **16**(7): p. 1919-1927.
190. Asano, K. and H. Yoneda, *High temperature properties of AZ91D magnesium alloy composite reinforced with short alumina fiber and Mg₂Si particle*. Materials Transactions, 2008. **49**(7): p. 1688-1693.

191. Vekinis, G., E. Sofianopoulos, and W.J. Tomlinson, *Alumina toughened with short nickel fibres*. Acta Materialia, 1997. **45**(11): p. 4651-4661.
192. Wang, M.C., Z.G. Zhang, and Z.J. Sun, *The Hybrid Model and Mechanical Properties of Hybrid Composites Reinforced with Different Diameter Fibers*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2009. **28**(3): p. 257-264.
193. Yeomans, J.A., *Ductile particle ceramic matrix composites - Scientific curiosities or engineering materials?* Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(7): p. 1543-1550.
194. Asano, K. and H. Yoneda, *Development of short alumina fibre and in situ Mg₂Si particle reinforced magnesium alloy hybrid composite with high temperature strength*. International Journal of Cast Metals Research, 2008. **21**(1-4): p. 239-245.
195. Bartolome, J.F., et al., *Mullite/molybdenum ceramic-metal composites*. Acta Materialia, 1999. **47**(14): p. 3891-3899.
196. Sbaizero, O. and G. Pezzotti, *Influence of the metal particle size on toughness of Al₂O₃/Mo composite*. Acta Materialia, 2000. **48**(4): p. 985-992.
197. Zimmermann, A., et al., *Failure of metal-ceramic composites with spherical inclusions*. Acta Materialia, 2001. **49**(16): p. 3177-3187.
198. Nagendra, N. and V. Jayaram, *Fracture and R-curves in high volume fraction Al₂O₃/Al composites*. Journal of Materials Research, 2000. **15**(5): p. 1131-1144.
199. Raddatz, O., et al., *Bridging stresses and R-curves in ceramic/metal composites*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(13): p. 2261-2273.
200. Hussain, S., et al., *Electrical conductivity of an insulator matrix (alumina) and conductor particle (molybdenum) composites*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(2): p. 315-321.
201. Moya, J.S., S. Lopez-Esteban, and C. Pecharroman, *The challenge of ceramic/metal microcomposites and nanocomposites*. Progress in Materials Science, 2007. **52**(7): p. 1017-1090.
202. Moya, J.S., et al., *Diamond-like hardening of alumina/Ni nanocomposites*. Advanced Engineering Materials, 2007. **9**(10): p. 898-901.

203. Tuan, W.H. and R.J. Brook, *The toughening of alumina with nickel inclusions*. Journal of the European Ceramic Society, 1990. **6**(1): p. 31-37.
204. Dutta, A.K., et al., *The load dependence of hardness in alumina-silver composites*. Ceramics International, 2001. **27**(4): p. 407-413.
205. Wang, J., C.B. Ponton, and P.M. Marquis, *Silver-toughened alumina ceramics*. British Ceramic Transactions, 1993. **92**(2): p. 67-74.
206. Aldrich, D.E. and M.J. Edirisinghe, *Addition of copper particles to an alumina matrix*. Journal of Materials Science Letters, 1998. **17**(12): p. 965-967.
207. Wang, L., et al., *The thermal shock behavior of alumina-copper composite*. Materials Research Bulletin, 2001. **36**(5-6): p. 925-932.
208. de Portu, G., et al., *Wear behaviour of Al₂O₃-Mo and Al₂O₃-Nb composites*. Wear, 2007. **262**(11-12): p. 1346-1352.
209. Lane, S.M., S.B. Biner, and O. Buck, *Room temperature fracture and high temperature creep characteristics of 20 vol.% Nb particulate reinforced alumina*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1998. **246**(1-2): p. 244-251.
210. Ji, Y. and J.A. Yeomans, *Microstructure and mechanical properties of chromium and chromium/nickel particulate reinforced alumina ceramics*. Journal of Materials Science, 2002. **37**(24): p. 5229-5236.
211. Amazigo, J.C. and B. Budiansky, *Interaction of Particulate and Transformation Toughening*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1988. **36**(5): p. 581-595.
212. Li, M. and W.O. Soboyejo, *Synergistic toughening of a hybrid NiAl composite reinforced with partially stabilized zirconia and molybdenum particles*. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1999. **271**(1-2): p. 491-495.
213. Chen, R.Z., Y.T. Chiu, and W.H. Tuan, *Toughening alumina with both nickel and zirconia inclusions*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(12): p. 1901-1906.

2

Técnicas y Métodos Experimentales

2.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

2.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se empleó la técnica de difracción de rayos X para la identificación de las especies cristalinas presentes en los polvos de partida y en los materiales finales obtenidos. Se utilizó un difractómetro BRUKER D8 con unas condiciones de trabajo de 40 kV e intensidad de 30 mA, el paso fue de 0.02° y el tiempo de 1 s. Se ha empleado la radiación K_α del cobre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

2.1.2. DETERMINACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

El tamaño de partícula de los polvos de partida se midió con un analizador Coulter LS130, equipado con un láser a 750 nm y una lámpara de W como fuente de luz polarizada. El polvo cuyo tamaño de partícula se quiere analizar, se dispersa en una suspensión acuosa y se introduce en el módulo de fluido con agua en agitación, con el fin de mantener el polvo en suspensión y pasarlo a la célula de medición. Con la célula de medición se pueden emplear dos dispositivos a la hora de determinar el tamaño según el intervalo de medida que se precise para cada muestra:

a) **Difracción de un haz de luz láser a 750 nm** para medir tamaños de partícula comprendidos entre 0.4 y 800 μm . El haz de luz procedente de la fuente láser atraviesa la célula por la que fluyen las partículas en suspensión y se difracta, al incidir contra éstas, con diferentes ángulos en función del tamaño de las partículas.

b) **Dispersión Diferencial de Intensidad de polarización (PIDS)**. Dispone de una fuente halógena de luz incandescente de wolframio y filtros de polarización para obtener luz polarizada monocromática a tres longitudes de onda diferentes: 450 nm (azul), 600 nm (naranja) y 900 nm (infrarrojo cercano, invisible). Para partículas de diámetro similar a la longitud de onda de la luz (100 – 400 nm), es muy difícil distinguir los diferentes tamaños por medio de los patrones de difracción. El equipo ofrece la posibilidad de dispersar la luz por otra vía, de modo que se puede descomponer en dos componentes de polarización del campo eléctrico (vertical y horizontal). Se iluminan las partículas de

la muestra sucesivamente con tres haces de luz de diferente longitud de onda que se encuentran, inicialmente, polarizados de manera horizontal y, posteriormente, de manera vertical, a cada longitud de onda. Se mide la cantidad de luz dispersada para cada longitud de onda y para cada polarización. A partir del patrón obtenido, se determina la cantidad relativa de partículas de tamaño $0.1 - 1 \mu\text{m}$ en la muestra.

2.1.3. ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMISIÓN DE RAYOS X (XPS)

Los análisis realizados mediante XPS de los polvos de niobio, fueron realizados con un espectrómetro SPECS con resolución lateral ($35 \mu\text{m}$) equipado con un analizador de electrones hemiesférico (SPECS Phoibos150) con detector bidimensional DLD (multicanal -9 segmentos- y 2D) y usando como fuente de excitación radiación monocromática de Al-K_α para la fuente de rayos X ($h\nu = 1486.74 \text{ eV}$). La presión base en la cámara de análisis se mantuvo en un rango de $3 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ durante la adquisición de datos. El analizador operó en el modo de energía de paso 20 eV , siendo la energía de resolución total de 0.4 eV .

Esta técnica utiliza una fuente de rayos X para ionizar los electrones de una muestra sólida y mide la energía de enlace de esos electrones que es característica de cada elemento químico y los enlaces asociados al mismo hasta una profundidad de muestra de entre 3 y 5 nanómetros. Por lo tanto, se puede cuantificar la relación atómica de los constituyentes de la superficie, así como obtener información acerca del estado de oxidación de los mismos. Las muestras se pueden inclinar para variar la distancia de penetración de los electrones y determinar por lo tanto la profundidad de distintas capas sobre la superficie de la muestra.

2.2. MEDIDAS REOLÓGICAS

En base a los trabajos previos del grupo[1], se optó por la utilización de defloculantes orgánicos para la obtención de suspensiones estables y fluidas que aportan un efecto de estabilización principalmente estérico. En este caso, se utilizó un

polielectrolito orgánico Dolapix PC33, que está basado en una sal amónica de un ácido policarboxílico[2]. Muchos polielectrolitos catiónicos contienen Na^+ , pero en el caso del Dolapix PC33, el Na^+ está reemplazado por NH_4^+ , lo que presenta la ventaja de que el defloculante puede ser eliminado íntegramente mediante un tratamiento térmico adecuado. El efecto estabilizante del polielectrolito se basará en primer lugar en la repulsión electrostática producida por la carga negativa de los aniones polímeros adsorbidos sobre la superficie de las partículas, pero también existen efectos estéricos debidos a la presencia de grupos $-\text{CH}_3$. Los iones NH_4^+ ejercerán un efecto relativamente débil sobre la doble capa eléctrica, ya que la densidad de carga (relación carga/radio) de este ión es pequeña. De la suma de la interacción atractiva de van der Waals y las interacciones repulsivas electrostática y estérica, aparece una distancia inter-partícula de equilibrio y una barrera de potencial que impide que las partículas colapsen. Este balance energético es el esperado para los sistemas cerámica/metal que se estudian en este trabajo y en la figura 2.1 se muestra una ilustración esquemática e hipotética de la situación en la suspensión y el detalle de una partícula cerámica en la suspensión, con las moléculas de polímero adsorbidas en la superficie.

2.2.1 PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

Las suspensiones se prepararon en agua destilada, disolviendo el defloculante orgánico en el agua antes de añadir el polvo y se homogeneizaron en contenedores de polietileno con bolas de circonita.

2.2.2. MEDIDA DE VISCOSIDADES

Las medidas de la viscosidad se realizaron en un viscosímetro rotacional de cilindros concéntricos marca Haake, modelo Rheostress RS50 controlado por ordenador (figura 2.2.A).

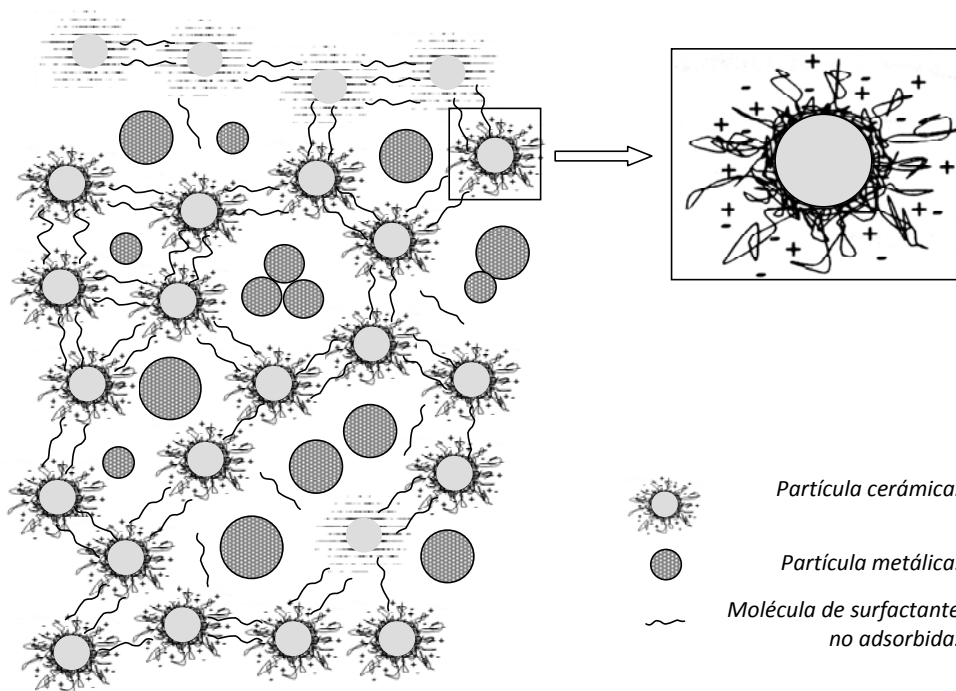


Figura 2.1. Esquema ilustrativo hipotético de la red cerámica/metal y detalle de partícula cerámica en suspensión con moléculas de surfactante adsorbidas en superficie.

Las medidas se realizaron a una temperatura de 25 °C y se utilizó el sistema Searle, en el que la suspensión es vertida entre dos cilindros coaxiales (figura 2.2.B); el cilindro interior gira mientras que el exterior, el vaso que contiene la suspensión, permanece en reposo. Durante la medida se aplica un determinado número de revoluciones sobre el rotor provocando que el líquido que se encuentra entre las ranuras fluya con un gradiente de velocidad (γ). La resistencia del líquido a fluir es proporcional al momento de giro y depende de la viscosidad. Entre el motor de accionamiento del rotor y el eje de éste se encuentra situado un dispositivo de medición del momento de giro. La medida se realiza de una manera automática y por medio de un programa informático se representa el esfuerzo de cizalladura (τ) frente al gradiente de velocidad ($\gamma = dv/dx$). Este tipo de gráficas se denominan curvas de fluidez. La viscosidad aparente (η) se obtiene de dividir el esfuerzo de cizalladura entre el gradiente de velocidad[3].

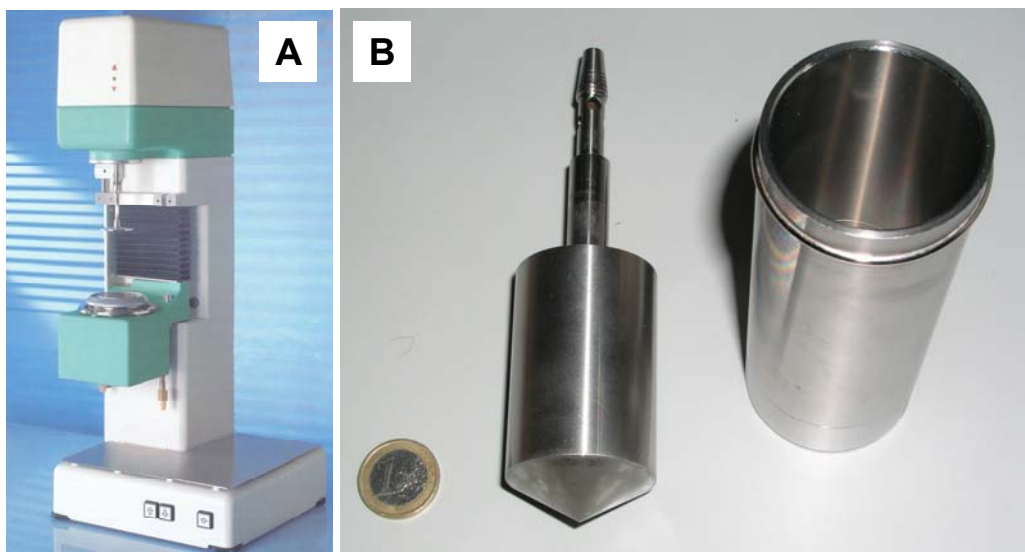


Figura 2.2. (A) Viscosímetro Rheostress RS50. (B) Módulo de medida Z40 DIN.

Para estudiar el comportamiento reológico de las suspensiones se consideró como variable independiente la tensión de cizalla y como variable dependiente el gradiente de velocidad. Así, se siguió un ciclo en tres etapas.

1. Rampa de aumento continuo de la tensión de cizalla durante 180 segundos hasta 10 Pa.
2. Etapa de mantenimiento durante 60 segundos a la tensión de cizalla alcanzada en la etapa anterior.
3. Rampa de disminución continua durante 180 segundos desde la tensión de cizalla máxima hasta 0 Pa.

2.3. MÉTODOS DE CONSOLIDACIÓN EMPLEADOS

Existen varias vías para la consolidación de los materiales. En este trabajo se han empleado dos: sinterización convencional y prensado en caliente.

2.3.1. SINTERIZACIÓN CONVENCIONAL

Un paso previo a la sinterización convencional de los materiales es su prensado isostático en frío. Para ello, los polvos se compactan manualmente en moldes de látex, se sellan por sus extremos y se sumergen en una cámara de prensado de aceite que se cierra herméticamente. Posteriormente se les aplica una presión de 200 MPa. La prensa empleada es de la casa ASTURSINTER. Las probetas de geometría cilíndrica “en verde” obtenidas son uniformemente densas (con una densidad en torno al 60 % de la densidad total del material) y con diámetros de 5 – 6 mm.

2.3.1.1. Fundamentos de la técnica

El proceso de sinterización es dependiente de la difusión de átomos entre las distintas partículas que integran el polvo inicial hasta la formación del material denso. La unión entre partículas ocurre a temperaturas inferiores a las de fusión del material, pero la temperatura ha de ser lo suficientemente elevada como para permitir una velocidad de difusión mínima de átomos entre partículas[4]. Normalmente suele ser superior a la temperatura de T_{am}, que se puede estimar como $\frac{1}{2} T_f$, siendo T_f la temperatura de fusión del material en grados Kelvin.

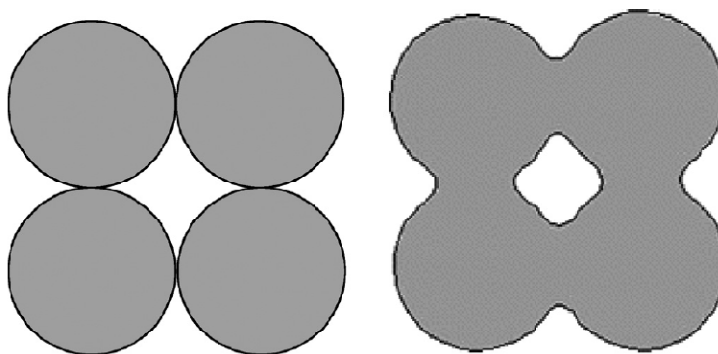


Figura 2.3. Representación esquemática del proceso de sinterización en que se observa como las partículas individuales se fusionan entre sí eliminando los huecos.

En la figura 2.3 se representa de forma esquemática el proceso de sinterización por el cual las partículas se fusionan entre si mediante la aplicación de la energía térmica.

Al igual que ocurre en otros procesos irreversibles, la sinterización va acompañada de una disminución de la energía libre del sistema[5]. Las fuerzas que propician esta disminución de la energía libre del sistema son conocidas comúnmente como fuerzas conductoras. Estas fuerzas conductoras pueden ser, la curvatura de la superficie de las partículas, la presión externa aplicada o la reacción química.

En ausencia de presión externa aplicada y de reacción química, la curvatura de la superficie de las partículas proporciona la fuerza conductora necesaria para producir la sinterización. Para explicar porqué se produce, se puede considerar, por ejemplo, un mol del polvo inicial, consistente en partículas esféricas de radio “ a ”. El número de partículas será:

$$N = \frac{3M}{4\pi a^3 \rho} = \frac{3V_m}{4\pi a^3} \quad (2.1)$$

Donde ρ es la densidad de las partículas, las cuales se asume que no presentan porosidad, M es el peso molecular y V_m es el volumen molar. La superficie del sistema de partículas será:

$$S_A = 4\pi a^2 N = 3V_m / a \quad (2.2)$$

Si γ_{sv} es la energía superficial específica de las partículas, la energía libre superficial asociada a las partículas es:

$$E_s = 3\gamma_{sv} V_m / a \quad (2.3)$$

Donde E_s representa la disminución de la energía libre superficial del sistema al formarse un material completamente denso a partir del mol de partículas inicial. Esta ecuación se basa en la suposición de que el material formado carece de fronteras de grano como ocurre en el caso de los vidrios. En materiales policristalinos, las fronteras

de grano juegan un papel muy importante y han de tenerse en cuenta a la hora de determinar la magnitud de la fuerza conductora, ya que la disminución de la energía libre superficial está acompañada de un incremento de energía asociado con los bordes de grano.

2.3.1.2. Ventajas de la técnica

- Se garantiza la pureza del material por no existir muchas etapas en el procesado.
- El proceso se puede llevar a cabo en atmósfera controlada.
- Posible obtención de formas complejas.

2.3.1.3. Equipamiento

El horno empleado para la sinterización en atmósfera controlada de argon, ha sido de cámara tubular CARBOLITE FURNACES STF 16/75, que alcanza una temperatura máxima de 1600 °C y equipado con un controlador digital EUROTHERM que permite programar los diferentes tratamientos térmicos. Este sistema de control de temperatura lleva conectado un termopar de Pt-10%Rh/Pt-30%Rh, para poder conocer la temperatura en la zona central de la cámara del horno.

2.3.2. PRENSADO EN CALIENTE

El Prensado en caliente es un proceso ampliamente utilizado para la sinterización de materiales cerámicos, metales y la combinación de ambos llegándose a alcanzar elevadas densidades y microestructuras controladas[4]. El comportamiento frente a la sinterización de los materiales cerámicos heterogéneos es bien conocido[6-10] y se sabe que la inclusión de una segunda fase puede provocar variaciones locales en el tamaño de grano, en la densidad y en la composición química del compacto, que conducen a la formación de defectos de sinterización que limitan la posibilidad de alcanzar densidades cercanas a la teórica. La presencia de estas inhomogeneidades (inclusiones con mayor densidad y/o mayor tamaño de grano que las partículas de la

matriz) produce un gradiente de velocidad de sinterización dentro del material que conduce a la aparición de tensiones hidrostáticas que se oponen a la densificación[11]. Existen modelos que justifican la reducción en la densificación por el pobre empaquetamiento de la matriz en las regiones que circundan las inclusiones[9, 12] y en este sentido, se ha puesto de manifiesto que el recubrimiento de la inclusión con partículas de la matriz produce una sustancial mejoría en la sinterabilidad de los materiales compuestos[7, 13].

Cuando mediante la sinterización convencional no se alcanzan densidades suficientemente elevadas, es necesario añadir otras fuerzas conductoras al sistema que ayuden a alcanzar el nivel de densificación deseado. Mediante la técnica de prensado en caliente, la presión actúa como fuerza conductora adicional para conseguir este objetivo. El efecto de la presión externa es mucho más efectivo a la hora de lograr la densificación del material que el efecto de la curvatura de las partículas y debido a esto se pueden alcanzar densidades próximas a la teórica mediante este método. El trabajo que realiza la presión externa sobre el sistema de un mol de partículas se puede aproximar mediante:

$$W = p_a V_m \quad (2.4)$$

Donde p_a es la presión aplicada y V_m es el volumen molar. W representa la fuerza conductora para la densificación debido a la aplicación de una presión externa. Por ejemplo, para una presión de 30 MPa, que es una presión utilizada comúnmente en prensado en caliente, y un $V_m = 25.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ de alúmina, $W = 750 \text{ J}$ [5].

2.3.2.1. Fundamentos de la técnica

En esta técnica existen dos variables durante el procesado, que son la temperatura y la presión que se aplican de forma simultánea (de forma estática o dinámica) a la muestra en verde. La presión puede aplicarse en una o en dos direcciones opuestas a lo largo del mismo eje. El proceso consiste en colocar el material en polvo o precompactado en el interior de una cavidad de presión para,

entonces, sinterizarlo mediante una rampa adecuada de presión-temperatura-tiempo. Permite la sinterización en vacío o en atmósfera controlada, de modo que se puede evitar la oxidación de metales u otros materiales sensibles a atmósferas oxidantes. La forma final del compacto vendrá dada por el molde que se introduzca en la prensa. El calor se puede aplicar de un modo directo (por inducción o por medio de unas resistencias) o indirecto (convección o radiación). La figura 2.4, representa de forma esquemática este proceso.

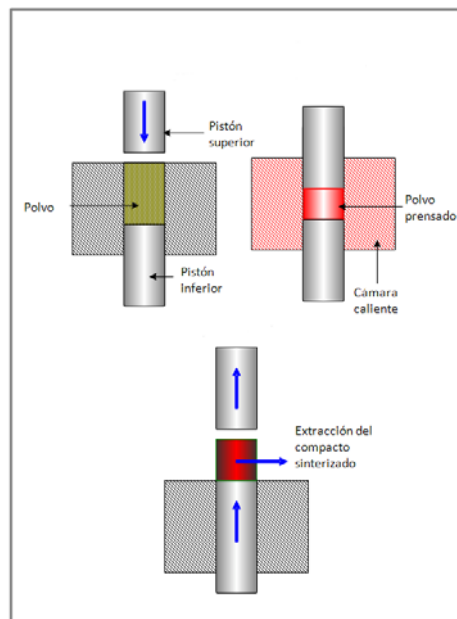


Figura 2.4. Representación esquemática del proceso de sinterización por prensado en caliente.

La aplicación de una energía mecánica adicional a través de una carga uniaxial incrementa la movilidad de las partículas y las tensiones de contacto, acelerando rápidamente la cinética de la densificación.

Con el prensado en caliente se obtienen gran cantidad de productos comerciales cerámicos como ventanas ópticas, herramientas de corte, componentes en la industria nuclear y en los motores de combustión, absorbentes de microondas, materiales electro-ópticos, etc.

La densificación a través del prensado en caliente pasa por tres etapas[14]: en la primera se produce el reagrupamiento de las partículas, en la segunda tiene lugar el flujo visco-plástico y la tercera es el resultado del transporte por difusión.

La temperatura de prensado en caliente de un material se selecciona en función de su temperatura de fusión ($T_{PC} = 2/3 T_f$). No obstante, en compuestos fuertemente covalentes, la temperatura utilizada suele ser mayor. Si la temperatura de sinterización convencional es conocida, T_{SC} , la selección de T_{PC} se puede hacer en función de ésta: $T_{PC} = T_{SC} - 200\text{ °C}$ [15], aunque también existe la posibilidad de utilizar temperaturas similares a las de la sinterización convencional, disminuyendo considerablemente el tiempo de la sinterización.

El ciclo de presión recomendado para cualquier ensayo consiste en aplicar un tercio de la presión final seleccionada cuando la temperatura del sistema alcanza la mitad de la temperatura máxima de tratamiento, incrementando posteriormente la presión de forma lineal hasta alcanzar su valor máximo cuando se llega al tope de temperatura[16].

Todos los componentes del interior del horno (cámara, pistón, troqueles, resistencias) son de grafito y pueden soportar presiones de hasta 70 MPa y temperaturas de 2200 °C sin que se produzcan fallos en su estructura. La presión puede aplicarse mediante el movimiento del pistón superior sobre el troquel o con un sistema de pistones dobles. Para evitar reacciones químicas del pistón, del troquel o de los moldes con el material que se desea sinterizar, se utilizan papeles de grafito con un recubrimiento de nitruro de boro, que sirve como barrera de reacción separando así la superficie del molde y los polvos.

Cuando se sinterizan materiales que contienen fibras o plaquetas mediante esta técnica, se observa la orientación dentro de la matriz de las mismas, con su longitud mayor perpendicular al eje de prensado[17], lo que produce un comportamiento anisotrópico de las propiedades del material.

2.3.2.2. Ventajas de la técnica

- Se reducen los tiempos de procesado gracias a la aplicación de presión.
- Se reducen las temperaturas de procesado, en comparación con la sinterización convencional, debido a una mejora en la cinética de la densificación.
- Se pueden conseguir materiales densos con un tamaño de grano medio-fino.

2.3.2.3. Equipamiento

El equipo utilizado para la sinterización de los materiales de este trabajo, pertenece a la casa KCE (Alemania) modelo HPW 150/200-2200-100AS.

Las muestras se sinterizaron durante 1 hora a diferentes temperaturas dependiendo del material. La atmósfera de sinterización empleada ha sido argón y durante el proceso se ha utilizado una presión axial de 45 MPa.

2.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES COMPACTOS OBTENIDOS

2.4.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Para la caracterización microestructural de las muestras, con el objetivo de identificar las diferentes fases presentes y la morfología de las mismas, se emplearon distintas técnicas de microscopía.

2.4.1.1. Microscopía óptica de luz reflejada

El equipo utilizado ha sido un microscopio LEICA DMRM con cuatro objetivos de aumentos 5x, 10x, 20x y 50x que tiene acoplada una cámara de video para la captura de imágenes.

Preparación de muestras:

Para poder estudiar las muestras mediante esta técnica, se requiere una preparación previa[18] que engloba todos o parte de los siguientes puntos:

1. Muestreo: Se eligen las muestras más representativas, en algunas ocasiones es preciso cortarlas. Esto se hace con un disco con abrasivo de diamante lubricado continuamente para facilitar el corte y evitar el recalentamiento de la muestra y del disco.

2. Embutido: Se acostumbra al embutido de la muestra para ser cortada si sus dimensiones son reducidas, ya que facilita su manejo. Para ello, se embuten en una resina epoxi (Buehler) que adquiere una dureza final tras ser mezclada en frío con el endurecedor (Buehler) en proporción 5:1, apta para ser pulida o cortada.

3. Desbastado: Para las muestras con una dureza inferior al SiC ($H_V = 22 \text{ GPa}$) se acostumbra a hacer un desbastado con papel de lija de este material (Buehler SiC grinding paper). Normalmente se comienza con un desbastado grosero de 80 grit, y se sigue una secuencia hasta un grit de 2500 (desbastado fino). Para muestras más duras, el desbastado se hace con discos de diamante (Bueher APEXTM DGD). Se comienza con un desbastado grosero de $70 \mu\text{m}$, para concluir con uno más fino a $15 \mu\text{m}$ antes de comenzar con el pulido.

4. Pulido: El proceso se realiza, normalmente, en tres etapas. Se emplean aerosoles, pastas o suspensiones que contienen cristales de diamante de 6, 3 y $1 \mu\text{m}$. Estos abrasivos de la casa STRUERS, se aplicaron sobre paños de celulosa previamente lubricados con una mezcla comercial de alcohol y aceite. El tiempo de pulido varía para cada muestra ya que depende de sus características como son la dureza de la matriz cerámica, el metal disperso como segunda fase y la cantidad del mismo presente.

Tanto el proceso de desbastado como de pulido se realizaron en dos pulidoras, una de la casa STRUERS, compuesta por dos elementos: un cabezal modelo RotoForce-4, provisto de un revólver giratorio con capacidad para 6 muestras, el cual controla la

carga aplicada sobre éstas y el tiempo de pulido, acoplado a una plataforma con dos platos giratorios modelo RotoPol-22, que permite controlar la velocidad de giro de los mismos. El cabezal puede girar en el mismo sentido o en el contrario con respecto a los platos. Con esta pulidora se pueden desbastar o pulir muestras mecanizadas en barras sin estar previamente embutidas. También se ha utilizado otra pulidora modelo PHOENIX BETA que permite controlar la velocidad de giro de los platos, con un cabezal también giratorio a velocidad constante de 60 rpm con capacidad para 4 muestras VECTOR de la casa Buehler.

2.4.1.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El equipo utilizado fue un microscopio KARL-ZEISS, DSM-950, con un poder de resolución de 5 nm cuando se trabaja a un voltaje de aceleración máximo de 30 kV. El equipo cuenta con un detector de rayos X, que permite llevar a cabo microanálisis químicos semicuantitativos de las fases constituyentes de los materiales estudiados, mediante espectroscopia de dispersión de energías de rayos X (E.D.S.).

Preparación de muestras

Cada tipo de muestra y análisis ha necesitado un tratamiento específico en función del tipo de superficie a analizar (superficies de fractura o pulidas siguiendo los pasos descritos en el apartado 2.3.1.1). El requerimiento para hacer observaciones de este tipo es que las muestras sean conductoras de electrones, para ello se recubren con una película de oro de un espesor aproximado de unos 100 Å, mediante evaporación y deposición en vacío.

2.4.1.3. Microscopía electrónica de transmisión (MET)

El estudio morfológico de las muestras obtenidas se llevó a cabo mediante micrografías electrónicas de transmisión (MET) y de alta resolución, obtenidas mediante el equipo JEOL, modelo JEM 2000 FXII, capaz de trabajar a un voltaje de aceleración de 200 keV y con un poder de resolución en torno a los 3 Å.

En esta técnica se emite un haz de electrones desde un filamento que pasa a través de una lente electrónica condensadora hasta que interacciona con la muestra o cerca de la lente objetivo[19, 20]. Después de interaccionar con la muestra la radiación se dirige hacia una serie de lentes adicionales para, finalmente, proyectar la imagen obtenida en una pantalla.

Preparación de muestras

Para una correcta observación a través de MET las muestras deben tener un espesor entre 100 y 500 Å (del orden del recorrido libre medio de los electrones), para lo cual es necesario un proceso de adelgazamiento (Figura 2.5).

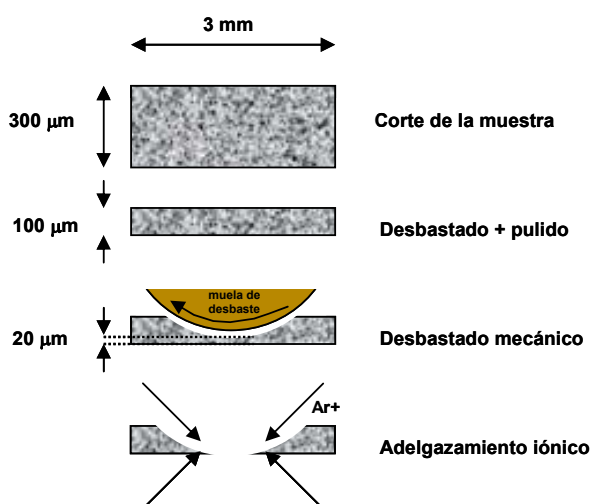


Figura 2.5. Preparación de una muestra sinterizada para su observación por M.E.T.

Previamente hay que obtener, mediante un corte preciso (con discos de precisión o una broca hueca) una oblea del diámetro del portamuestras del microscopio (3 mm) y unas 300 µm de espesor. El adelgazamiento se realiza en dos etapas:

a) Desbastado mecánico: se llevó a cabo mediante un adelgazador cóncavo DIMPLER GATAN, que consta de un portamuestras giratorio al que se fija la muestra, y una muela de desbastado mecánico, cuya velocidad de giro puede controlarse. Éste se encuentra acoplado a un brazo que regula la carga aplicada sobre la muestra y que

incorpora un calibre para poder controlar el espesor de la misma. Como abrasivo se emplea pasta de diamante de 9 μm y aceite como lubricante. Cuando el espesor de la muestras es de 10-20 μm en su centro, se continúa el adelgazamiento por bombardeo iónico.

b) Adelgazamiento mediante bombardeo iónico: el adelgazamiento hasta alcanzar la transparencia electrónica fue conseguido utilizando un adelgazador iónico GATAN modelo 691 PIPS (*"Precision Ion Polishing System"*), mediante bombardeo de la muestra con iones de Ar^+ , que se hacen incidir sobre la muestra con un determinado ángulo y voltaje de aceleración. El proceso finaliza cuando se logra hacer un orificio en el centro de la muestra, siendo éste de dimensiones reducidas y en cuyas inmediaciones el espesor de la muestra no llega a superar los 10 nm (esto es conocido como playa). El equipo está compuesto por una cámara de alto vacío en cuyo interior se encuentran dos cañones de iones, que pueden funcionar de forma independiente y por unos paneles de control que regulan el voltaje de aceleración y el flujo de gas. La muestra se sitúa en un portamuestras giratorio que se regula en distintos ángulos. El proceso de desbastado se puede vigilar de manera visual mediante una lente binocular fijada a la cámara de vacío. El voltaje de aceleración aplicado inicialmente fue de 5 kV con un ángulo de 10° , hasta la formación de un pequeño orificio. Posteriormente, se cambió el ángulo a 4° durante 5 min para hacer la playa, y para finalizar el adelgazamiento, se bajan el voltaje de aceleración a 3 kV y el ángulo a 2° durante 4 min. De este modo se logra una playa más extensa y con un espesor apropiado para la observación de la muestra en torno al orificio central.

2.5. ENSAYOS MECÁNICOS

2.5.1. INDENTACIÓN VICKERS

Una de las técnicas más comunes en la caracterización de las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos y compuestos cerámica/metal es el ensayo de

microdureza Vickers[18]. En este tipo de ensayo, un penetrador que consta de una punta de diamante de geometría piramidal con un vértice de 136° (Figura 2.6) indenta la superficie pulida de la muestra por la aplicación de una carga.

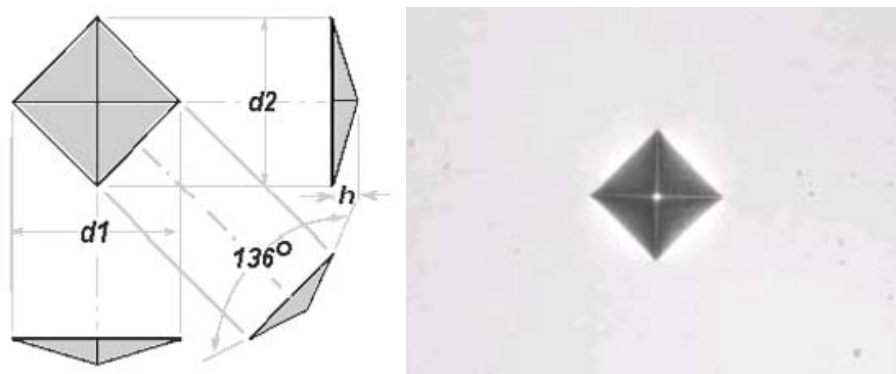


Figura 2.6. A la izquierda se presenta el esquema de un penetrador Vickers. La profundidad de penetración es $1/7$ de la diagonal. A la derecha se puede observar una micrografía de una huella tras la indentación.

La marca resultante se observa al microscopio óptico donde se miden las diagonales d_1 y d_2 de la huella. La dureza Vickers H_V se calcula a partir de la carga aplicada P (en N) y las diagonales de la huella d_1 y d_2 en m:

$$H_V = \frac{1.853 \cdot P}{d_1 \cdot d_2}$$

(2.5)

Los ensayos de dureza en los materiales cerámicos suelen presentar algunos problemas debido a su naturaleza frágil, que lleva a la formación de grietas que se propagan por debajo de la superficie e incluso a que el material se “desconche” bajo cargas de indentación altas, destruyendo la muestra. Esto ocurre debido a que se supera el límite elástico del material, produciéndose una deformación irreversible. Sin embargo, controlando la carga utilizada en el ensayo, es posible conseguir tanto huellas libres de grietas como grietas locales, que surgen de los vértices de la impronta, de las que se pueden estimar los valores de tenacidad.

En los planos centrales, debajo de la impronta, se pueden encontrar dos geometrías de las tensiones creadas durante el ensayo: el sistema de grietas Palmqvist y el semicircular[21] (Figura 2.7). En el primer caso, las grietas laterales tienen una longitud aproximadamente menor de un 20 % en el plano central que en el superficial y suele producirse a un nivel de carga baja como para hacer crecer la grieta lo suficiente. Cuando la carga es alta, la deformación plástica deja una impresión aproximadamente semiesférica.

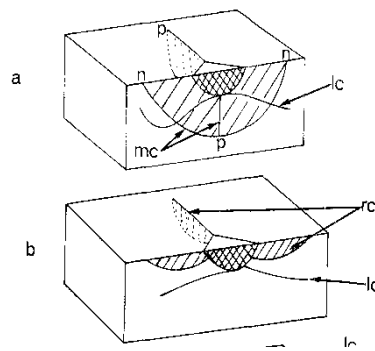


Figura 2.7. (a) Esquema de una fisura semicircular y (b) tipo Palmqvist generadas por indentación Vickers. Las zonas rayadas indican la extensión de la deformación generada al indentar los materiales.

Una de las expresiones que relaciona la tenacidad K_{IC} con la carga y la longitud de las grietas fue desarrollada por Miranzo et al.[22]:

$$K_{IC} = \frac{0.047 \cdot P}{(d^{0.42} \cdot c^{1.08}) \left[f \left(\frac{E}{H_v} \right) \right]} ; \quad c/d > 2.8 \quad (2.6)$$

$$K_{IC} = \frac{0.0232 \cdot P}{(d \cdot c^{1/2}) \left[f \left(\frac{E}{H_v} \right) \right]} ; \quad c/d < 2.8 \quad (2.7)$$

Donde

$$\left[f\left(\frac{E}{H_v}\right) \right] = \frac{0.768 \cdot \left(\frac{E}{H_v}\right)}{0.05 + 0.612 \cdot \ln\left(\frac{E}{H_v}\right)} - 2 \quad (2.8)$$

Siendo H_v la dureza Vickers del material, según la ecuación, P la carga aplicada, E el módulo elástico, d la media de las diagonales de la huella y c la longitud de la grieta.

Este método resulta muy fiable en el caso de materiales monolíticos, sin embargo en el caso de los reforzados, las partículas impiden un desarrollo de la grieta lo suficientemente grande como para poder aplicarse y es necesario recurrir a otros métodos como, por ejemplo, la evaluación del comportamiento de tipo curva-R.

El indentador usado para la obtención de las medidas de dureza fue un LECO modelo 100-A. Para cada muestra, se realizaron 30 indentaciones, por lo tanto se midieron las longitudes de 60 diagonales para obtener una buena media de valores representativos de la dureza del material. La carga usada se varió entre 9.8 y 490 N, con un tiempo de aplicación de 10 segundos. Los ensayos se realizaron siempre sobre superficies pulidas.

2.5.2. FLEXIÓN EN TRES PUNTOS: DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN DE ROTURA Y EL MÓDULO DE ELASTICIDAD

El ensayo de flexión es de tipo estático y es el más empleado para medir las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos. En la Figura 2.8, se muestra un esquema del ensayo de flexión en 3 puntos.

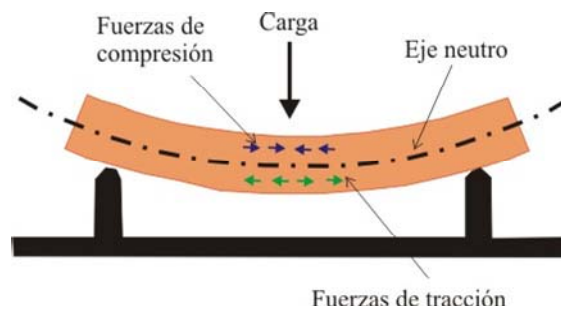


Figura 2.8. Ilustración de un ensayo de flexión en tres puntos.

La resistencia a la flexión (σ_f) de un material es su capacidad para soportar esfuerzos aplicados en su eje longitudinal entre los puntos de apoyo. Los esfuerzos inducidos por una carga de flexión son una combinación de esfuerzos de tracción, compresión y cizalla. La tensión máxima o tensión de fractura en el ensayo de flexión se denomina módulo de rotura o resistencia a la flexión.

Para las pruebas de flexión, generalmente se mecanizan probetas de sección rectangular que se apoyan en dos soportes y donde se aplica una carga. La resistencia a la flexión, σ_f , se define como el cociente entre el momento de flexión, M_B en el caso de la fractura de la probeta y su momento de resistencia, W .

Los ensayos de flexión se realizaron a temperatura ambiente por el método de tres puntos, aplicando la carga sobre un punto, tal como se presenta en la Figura kkk. La maquina empleada para ello fue una INSTRON modelo 4411.

Las probetas ensayadas fueron en algunos casos de geometría cilíndrica y en otros casos prismáticas. La resistencia a la flexión máxima se calcula por medio de las ecuaciones descritas a continuación:

$$\text{Probeta cilíndrica: } \sigma_f = \frac{8 \cdot Q \cdot L}{\pi \cdot d^3} \quad (2.9)$$

$$\text{Probeta prismática: } \sigma_f = \frac{3 \cdot L \cdot Q}{2 \cdot a \cdot h^2} \quad (2.10)$$

Donde σ_f es el módulo de rotura, Q la máxima carga aplicada, L la distancia entre los apoyos de la parte inferior y d el diámetro para el caso de geometría cilíndrica y a y h son el ancho y alto, respectivamente, de la probeta para el caso de geometría prismática.

La velocidad de aplicación de carga fue constante, con un valor de 0.005 cm/min. La distancia de los apoyos inferiores fue de 40 mm.

Mediante estos ensayos también se pudo determinar el módulo de elasticidad de los distintos materiales. Para ello se representa la tensión frente a la deformación producida en el material. La pendiente del tramo recto corresponde al módulo elástico (E).

La deformación máxima se calcula por medio de las siguientes expresiones:

$$\text{Probeta cilíndrica: } \varepsilon = \frac{6 \cdot D \cdot d}{L^2} \quad (2.11)$$

$$\text{Probeta prismática: } \varepsilon = \frac{6 \cdot D \cdot h}{L^2} \quad (2.12)$$

Donde ε es la deformación unitaria, D es el desplazamiento, L la distancia entre apoyos y d y h son el diámetro o el espesor de la muestra, respectivamente, según corresponda a la geometría.

2.5.3. MÉTODO DE INDENTACIÓN-FLEXIÓN: DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO TIPO CURVA-R

Durante los años 90 múltiples estudios han mostrado que en determinados materiales cerámicos policristalinos existen mecanismos de reforzamiento extrínsecos que hacen que la resistencia a la propagación de la grieta aumente a medida que ésta avanza[23-25]. Este comportamiento, denominado de tipo *curva-R* es el responsable de que los materiales no sufran roturas catastróficas, provocando un crecimiento controlado de la grieta -a menudo hasta longitudes bastante considerables- antes de que se produzca la rotura. Además, en estos materiales se produce una disminución de la variabilidad de la resistencia mecánica, lo que les da una mayor fiabilidad provocada por el aumento tanto de su tolerancia a los defectos como de su módulo de Weibull[26, 27]. En consecuencia, la medida de este tipo de comportamiento se ha convertido en un parámetro crucial para llevar a cabo una completa caracterización mecánica de los materiales cerámicos.

Los primeros ensayos de curva-R fueron realizadas a partir de defectos intrínsecos del material, producidos por la manipulación o tratamientos superficiales, midiendo la extensión de la grieta a medida que se aplicaba una carga[28, 29]. Aunque siempre es preferible medir la curva-R a partir de este tipo de defectos, esto no es siempre posible ya que, debido a su pequeño tamaño muchas veces es difícil localizar

los defectos que provocarán la fractura. Alternativamente, se recurre a la generación de defectos artificiales[30]. El método más común para introducir defectos artificiales es el de la indentación. De acuerdo con este método, se provoca una microgrieta localizada en la superficie del material mediante la aplicación de una carga conocida con un indentador. La grieta generada tiene una forma similar a las producidas de forma natural y su tamaño puede ser fácilmente controlado variando la carga aplicada con el indentador, para así poder ajustarlo al tamaño de los defectos reales.

Cook et al.[31] estudiaron el efecto de la carga de indentación sobre la resistencia mecánica en varios materiales cerámicos y encontraron que, para bajas cargas de indentación, la resistencia mecánica disminuía hasta que se estabilizaba en un valor determinado, asumiendo que se debía a que el tamaño de defecto generado por las indentaciones más bajas, era similar al tamaño de defecto crítico intrínseco del material. En este trabajo se postula la existencia de una fuerza conductora microestructural, μQ , análoga a la fuerza conductora residual proveniente de la indentación, χP , que explica la tendencia que tiene la resistencia mecánica a ser mayor que la que se esperaría a medida que el tamaño de defecto aumenta. Según los autores, la mecánica de fractura se podría expresar en términos de tenacidad de la forma:

$$K_R = K_\infty - \mu Q a^{-3/2} \quad (2.13)$$

Donde K_∞ es una constante y a , el tamaño del defecto.

En un posterior estudio de Krause[32], estudió la relación existente entre la carga de indentación y la resistencia mecánica para cargas más elevadas, deducida a partir del análisis de Marshall et al.[33]. En este trabajo se mostró como en los materiales que presentan comportamiento de tipo curva-R la dependencia de la resistencia a la flexión con la carga de indentación (P) se desvía de la dependencia típica de los materiales que no presentan este comportamiento, la cual es $P^{-1/3}$ [34], como ocurre en los vidrios y los materiales cerámicos con un tamaño de grano pequeño. Un material que no muestra un comportamiento tipo curva-R o tolerancia a

los defectos posee un valor de tenacidad constante e independiente de la extensión de la grieta, que puede calcularse a partir del ensayo de indentación-flexión mediante la ecuación clásica que relaciona la resistencia a la flexión (σ_f) con la carga de indentación (P)[35, 36].

$$\sigma_f = \frac{3K_{IC}^{1/3}}{4^{4/3}\psi\chi^{1/3}P^{1/3}} \quad (2.14)$$

Donde K_{IC} es la tenacidad intrínseca del material.

Para un material dado, K_{IC} , ψ y χ son constantes, por lo que la ecuación anterior puede escribirse como:

$$\sigma_f = A \cdot P^{-1/3} \quad (2.15)$$

Siendo:

$$A = \frac{3K_{IC}^{1/3}}{4^{4/3}\psi\chi^{1/3}} = cte \quad (2.16)$$

Por tanto, un material frágil muestra una dependencia de la resistencia a la flexión con la carga de indentación (P) del tipo $P^{-1/3}$. Una desviación de este comportamiento indica que el mecanismo de curva-R es operativo. Cuanto mayor sea esta desviación, más pronunciado será el efecto de curva-R, proporcionando al material una marcada tolerancia a los defectos, lo que quiere decir que la resistencia a la flexión será independiente del tamaño de defecto.

En los materiales con comportamiento de tipo curva-R la pendiente citada es siempre menor, lo que se traduce en una mayor tolerancia a los defectos. Como puede verse en la figura 2.9, la disminución de la resistencia mecánica debido al aumento del tamaño del defecto producido por la indentación es mucho mas atenuada en el caso del material reforzado (pendiente $< -1/3$). El material no reforzado es mucho más sensible a los defectos producidos por las indentaciones y su resistencia mecánica cae de forma más acusada. En el caso de que se comparen materiales con la misma

resistencia mecánica sin indentación, la resistencia mecánica del material con comportamiento de tipo curva-R es siempre mayor que la del material frágil.

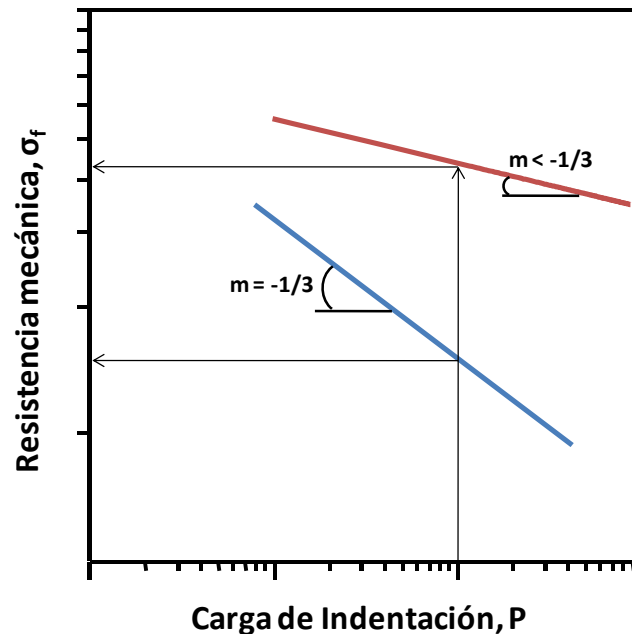


Figura 2.9. Representación de la resistencia mecánica frente a la carga de indentación para materiales frágiles ($m = -1/3$) y para materiales con comportamiento de tipo curva-R ($m < -1/3$)

Basándose en estos estudios, se desarrolló un método para evaluar la curva-R de estos materiales, conocido como el *método de indentación flexión* ("indentation – strength method").

Existe otro método también empleado para evaluar la curva-R de un material, basado en la medida de la extensión de la grieta, en lugar de en la resistencia mecánica. En este método se realizan múltiples indentaciones de forma similar al método utilizado por Cook y Lawn para medir la resistencia mecánica[37]. Este método fue desarrollado por Anderson y Braun[38] y posteriormente modificado por Ramachandran y Shetty[30]. Después de introducir múltiples grietas en las muestras a partir de indentaciones, éstas se someten a una carga de flexión y se mide de forma directa el avance estable de la grieta. Aunque este método requiere muy pocas muestras, es necesario disponer del equipo adecuado para observar el avance de la grieta durante el ensayo a flexión[39]. Debido a la indisponibilidad del equipo

requerido, en este trabajo se optó por el método de indentación-flexión anteriormente descrito.

Otro aspecto muy importante a tener en cuenta a la hora de evaluar la curva-R de un material es si ésta se obtiene a partir de la medida de grietas cortas semielípticas o a partir de grandes grietas, ya que los resultados finales pueden variar sustancialmente, sobre todo en el valor inicial de tenacidad y en la pendiente inicial de la curva[40, 41]. Por ejemplo, Li y Yamanis[42], mostraron cómo la curva-R del Si_3N_4 calculada a partir de grietas cortas, (producidas por grietas semielípticas provenientes de una indentación) crecía de forma más pronunciada que la calculada a partir de grietas largas generadas por fatiga. En la circona parcialmente estabilizada con magnesia, la curva-R medida a partir de grietas menores de 400 μm alcanza un valor menor que el que se obtiene midiéndola a partir de grietas largas[41]. Debido a que la forma de la curva-R influye en la resistencia mecánica y en la tolerancia a los defectos, es importante cuantificar estos efectos en detalle, particularmente el papel que juega la microestructura del material, el tamaño inicial de la grieta, la forma que deja la grieta al avanzar y el perfil de la apertura que provoca[40]. El método de indentación flexión empleado en este trabajo se basa en la medida de la grieta en la región de grieta corta, lo que resulta muy apropiado para conocer el comportamiento inicial de la curva-R, los mecanismos intrínsecos que actúan en esta parte de la curva y la posible sinergia que pueda haber entre los mismos.

2.5.3.1. Fundamento Teórico

Cuando a una probeta se le realiza una indentación producida por una carga, P , se produce una grieta de tamaño c_0 (Figura 2.10 (A)). Si posteriormente es sometida a la acción de una tensión aplicada, σ , la grieta se propaga dentro del material (Figura 2.10 (B)) y se extenderá de forma estable hasta un determinado tamaño y forma (c y a) a partir del cual se produce la rotura catastrófica del material (σ_f).

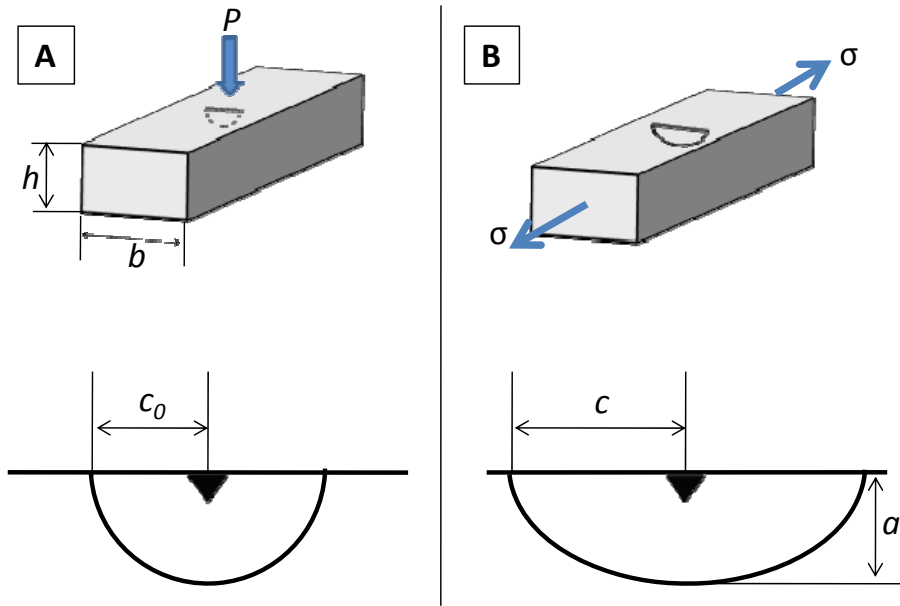


Figura 2.10. Evolución de la forma de la grieta desde el momento de la indentación (A), y durante el ensayo de flexión (B).

Para la gran mayoría de materiales frágiles, la morfología de la grieta es de tipo semicircular, que evoluciona a semielíptica a medida que se aplica tensión sobre la muestra[32, 43, 44].

Según la mecánica de fractura, el factor de intensidad de tensiones global en la punta de la grieta, K_t , de una muestra sometida a flexión viene dado por la suma de dos términos[33]:

$$K_t = K_a + K_r \quad (2.17)$$

Donde K_a es la contribución correspondiente a la tensión aplicada y K_r es la contribución debida a las tensiones residuales provocadas por la indentación. Para una indentación Vickers, el factor de intensidad de tensiones residual K_r viene dado por[45]:

$$K_r = \chi \frac{P}{c^{3/2}} \quad (2.18)$$

Donde P es la carga de indentación, c la longitud de la grieta y χ es una constante que depende de la geometría del indentador y de las propiedades del material y viene dada por:

$$\chi = \xi \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

Donde E es el módulo elástico del material, H_V es la dureza Vickers y ξ es una constante geométrica adimensional. Shetty et al.[46] estudiaron el valor de esta constante considerando dos situaciones límite que corresponden a una variación dentro del rango de 0.014 y 0.023, considerando un coeficiente medio de Poisson, $\nu = 0.25$, y un indentador Vickers estándar con un ángulo de 136° . Estos valores se ajustan bastante bien a los obtenidos de forma experimental por Anstis et al.[47] ($\xi = 0.016 \pm 0.004$). Sin embargo, para un material sometido a transformación inducida por tensión en la indentación, como ocurre en el caso de la circona, la constante ξ pasa a ser ξ' [41]:

$$\xi' = \xi \left[1 + \frac{f' \varepsilon^T (b/a)^3}{\cot \phi} \right] \quad (2.20)$$

Donde f' es la fracción volumétrica de material transformado, ε^T es la tensión dilatacional por transformación, ϕ es el ángulo del indentador y a y b son las dimensiones de la zona de transformación y de la diagonal de la indentación, respectivamente. Para el caso de la circona 3Y-TZP como la utilizada en esta tesis, $\xi' = 0.019$ [48].

El factor de intensidad de tensiones aplicado, K_a , correspondiente a la tensión aplicada, para grietas semicirculares, viene dado por[27]:

$$K_a = \psi \sigma_a \sqrt{c} \quad (2.21)$$

Donde σ_a es la tensión aplicada, c es la longitud de la grieta y ψ es un coeficiente de intensidad de tensiones que depende de la geometría de la grieta. Este coeficiente se considera constante (≈ 1.21) en la evaluación de la tenacidad o de la

curva-R mediante grietas inducidas con indentador. Sin embargo, esta aproximación solo es válida si el tamaño de la grieta es mucho menor que las dimensiones de la muestra y, además, si la mencionada grieta tiene forma semicircular durante el crecimiento estable de la misma. En la práctica, el tamaño de la grieta generada por la indentación puede ser considerable si se compara con las dimensiones de la muestra, sobre todo a cargas elevadas. Además, existen numerosas publicaciones en las que se estudió la forma de la grieta en muestras sometidas a flexión y se observó como ésta cambiaba de semicircular a semiéptica[43, 44, 49, 50] , con una variación de la relación (a/c) a medida que aumenta la profundidad de la grieta (figura 2.11). Se hacía necesario por tanto, para calcular ψ , conocer la forma de la grieta y la variación de a/c , y para ello se desarrollaron varios métodos.

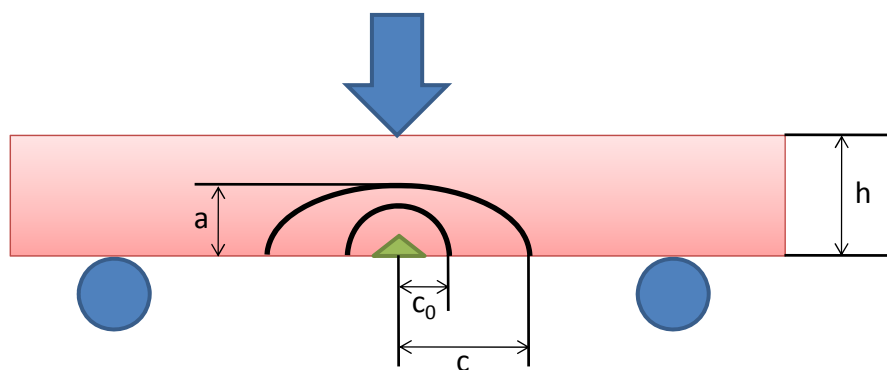


Figura 2.11. Dimensiones de la grieta generadas a partir de una indentación Vickers.

En un trabajo de Raju y Newman[51] se pueden encontrar múltiples valores numéricos para el coeficiente ψ (véase Anexo II), que se obtuvieron a partir de un análisis mediante elementos finitos de grietas que evolucionan de semicirculares a semiépticas, de diferentes formas (a/c) y tamaños relativos (a/h) en barras y placas sometidas a flexión y a tracción. Estos valores requieren el conocimiento de la profundidad (a), longitud (c) y ángulo (ϕ) de la grieta así como la profundidad de la muestra (h), que, en este trabajo, fueron observados mediante microscopía electrónica de barrido sobre las superficies de fractura de las distintas muestras. Para verificar que el perfil de grieta inicial provocado por la indentación corresponde a la forma semicircular se realizaron indentaciones sobre una gota de acetato de plomo

colocada en la superficie de cada material. Al realizar la indentación, el acetato de plomo penetra impregnando las caras de la grieta que posteriormente, después de su secado y ensayo a fractura, se puede observar mediante microscopía electrónica de barrido.

En la figura 2.12 se ilustra esquemáticamente la relación entre K_t , K_r , K_a así como la resistencia a la propagación de grieta K_R .

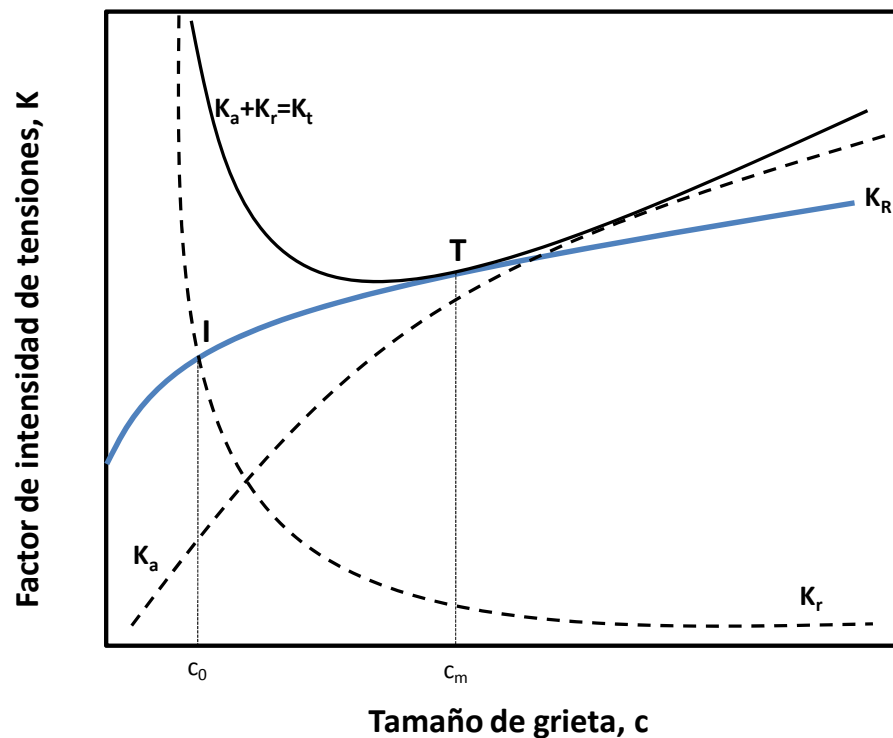


Figura 2.12. Diagrama esquemático donde se muestra el factor de intensidad de tensiones residual creado por la indentación, K_r , el factor de intensidad de tensiones aplicado, K_a y el factor de intensidad de tensiones global aplicado $K_t = K_r + K_a$, así como la resistencia del material a la propagación de grietas, K_R . El punto I es la intersección entre K_r y K_R y representa la longitud inicial de la grieta de indentación c_0 . El punto T representa la extensión de la grieta hasta una longitud c_m donde se produce la inestabilidad.

La curva $K_r + K_a$ es tangente con la curva K_R en el punto T.

El factor de intensidad de tensiones residual, K_r , decrece con $c^{-3/2}$, y la intersección entre K_r y la curva-R define el tamaño de defecto inicial c_0 . Durante el ensayo de flexión, después de realizar la indentación, aumenta el factor de intensidad de tensiones aplicado, K_a , y el factor de intensidad de tensiones global aplicado, K_t , es

el que dirige el crecimiento de la grieta de forma estable antes de producirse la rotura catastrófica del material.

La condición de rotura catastrófica para una muestra indentada se puede evaluar considerando la estabilidad de la grieta. Para ello, hay que comparar la resistencia a la propagación de grietas, K_R , con las curvas que representan el factor de intensidad de tensiones global aplicado, K_t . En la figura 2.13 se muestra esta comparación. La línea curva continua representa la resistencia a la propagación de grietas, K_R , del material reforzado y las líneas curvas discontinuas representan el factor de intensidad de tensiones global aplicado, K_t , para diferentes valores de tensión aplicada $\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$. La línea recta K_L representaría una estimación de la tenacidad del material sin reforzar.

Como se puede observar, para valores bajos de tensión, la grieta crece de forma estable mientras que $K_t > K_R$ y $dK_t/dc < dK_R/dc$. Cuando la tensión aplicada aumenta hasta un determinado valor, σ_f , la curva K_t correspondiente es tangencial con la curva K_R (punto T). Esta situación corresponde con la de equilibrio y aquí, $K_t = K_R$ y $dK_t/dc = dK_R/dc$. A partir de este punto, si la tensión sigue aumentando, $K_t > K_R$ y $dK_t/dc > dK_R/dc$ y, por lo tanto, la grieta seguirá creciendo de manera inestable hasta provocar la rotura catastrófica del material. Durante el test de rotura, antes de que la muestra se rompa, la grieta crece de forma controlada desde $c=c_0$, $\sigma_a=0$ hasta $c=c_f$, $\sigma_a=\sigma_f$, a medida que la tensión aplicada aumenta. Los parámetros c_f y σ_f indican los valores críticos de la longitud de grieta y tensión aplicada para los cuales el crecimiento de grieta pasa de ser estable a inestable y los subíndices T y L se refieren al material reforzado y sin reforzar respectivamente. En este punto T se cumplen la condición de equilibrio y la condición tangente $K_t = K_R$ y $dK_t/dc = dK_R/dc$, respectivamente para el material reforzado. Obviamente, el parámetro σ_f se corresponde con la resistencia mecánica del material. Para un material no reforzado el valor necesario, σ_f , para alcanzar estas condiciones, es menor, σ_2 en la gráfica, que corresponde a un tamaño de grieta crítico también menor ($(c_f)_L < (c_f)_T$), o lo que es lo mismo, en el material reforzado

tiene lugar un crecimiento de grieta mayor antes de que se produzca la rotura catastrófica que en el caso del material sin reforzar.

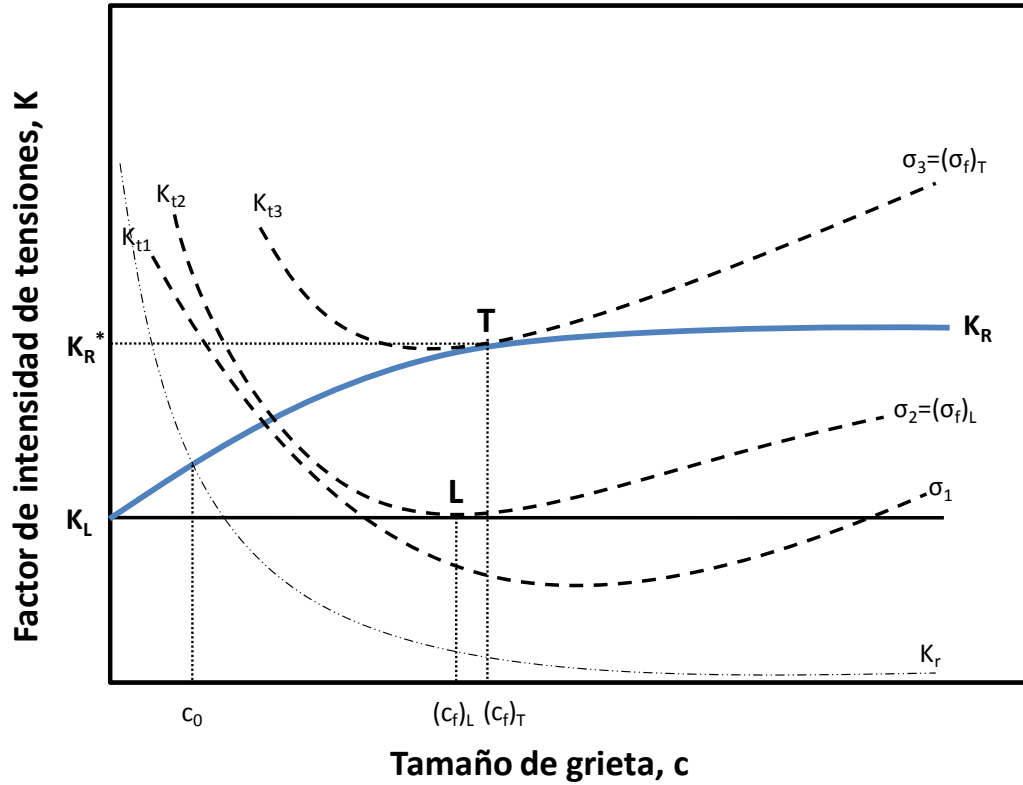


Figura 2.13. Diagrama esquemático de la comparación del factor de tensiones global, K_t , con la resistencia del material a la propagación de grieta, K_R . El punto F representa la extensión de grieta hasta una longitud c_f donde se produce la inestabilidad. La curva K_t es tangente con la curva K_R en el punto F.

Los puntos de intersección entre las curvas K_t y la curva-R se pueden definir según la relación desarrollada por Hsueh y Becher[52]:

$$c_f = \sqrt{\frac{\chi}{\psi}} \left(\frac{d\sigma_f}{dP} \right)^{-1/2} \quad (2.22)$$

Donde la pendiente $(d\sigma_f/dP)$ se calcula a partir de las curvas correspondientes a la resistencia mecánica de las muestras frente a la carga de indentación, P. En la práctica, el valor de la pendiente se aproxima un cociente de incrementos para cada

punto (que se corresponde con cada carga de indentación aplicada) con respecto al punto anterior.

2.6. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE LA CIRCONA A BAJA TEMPERATURA: ENVEJECIMIENTO

Los ensayos de envejecimiento acelerado en autoclave se han realizado en un equipo *J.P. Selecta* modelo *Microclave 4001404*, a 131 °C y 1.7 bar de presión (figura 2.14 A). Las muestras, después de ser pulidas hasta 1 μm , se colocan en el interior del autoclave y se someten a una atmósfera de vapor de agua durante diferentes periodos. Las muestras se sitúan sobre una rejilla (figura 2.14 B) para evitar el contacto directo con el agua y asegurarse de que durante el ensayo estén sometidas exclusivamente a la acción del vapor de agua.

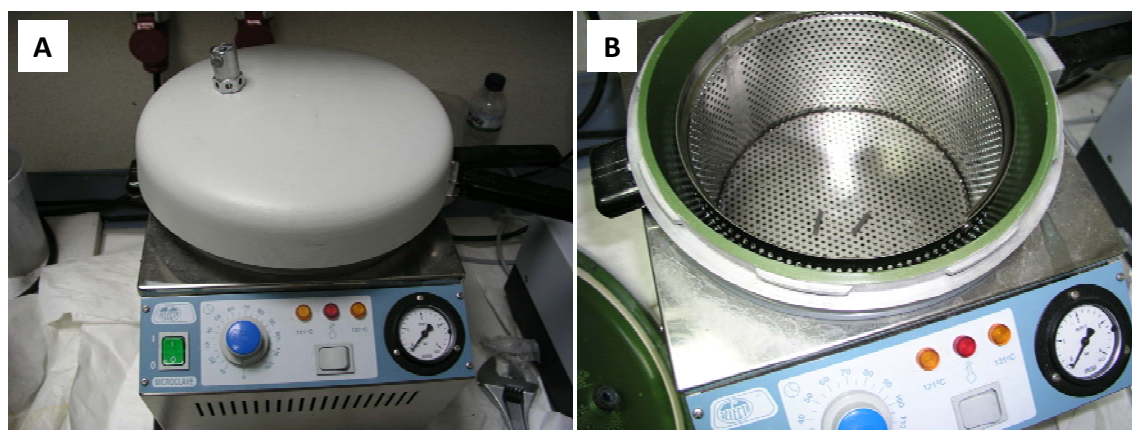


Figura 2.14. Autoclave utilizado en los experimentos de envejecimiento acelerado. (A) vista general. (B) Interior del aparato.

Para eliminar el aire que queda en el interior del autoclave después de cerrarlo, se mantiene abierta la válvula de purga durante los tres primeros minutos del ensayo hasta que el vapor de agua comienza a salir, posteriormente se cierra la válvula asegurando una humedad relativa del 100% en el interior.

Para el cálculo de la transformación martensítica de la fase tetragonal a la monoclinica de la circona, se utilizó la técnica de difracción de rayos X mediante un equipo Philips X'Pert dotado de un monocromador de luz incidente de Ge (111) del tipo Johansson simétrico que utiliza la radiación del Cu K α 1 ($\lambda=1.5405981$ Å). Los barridos se realizaron en el rango 2θ de 27° a 33° , a una velocidad de $0.06^\circ/\text{min}$ y un paso de 0.01° . La fracción volumétrica de circona monoclinica (V_m) se calculó a partir de la ecuación desarrollada por Toralla et al.[53]:

$$V_m = \frac{PX_m}{1 + (P - 1)X_m} \quad (2.23)$$

Donde $P = 1.311$ y X_m es la relación de intensidad de pico de la fase monoclinica que viene dada por la ecuación siguiente:

$$X_m = \frac{I_m(111) + I_m(\bar{1}11)}{I_m(111) + I_m(\bar{1}11) + I_t(111)} \quad (2.24)$$

Donde I es la intensidad del pico y los subíndices m y t indican la fase de la circona, monoclinica y tetragonal respectivamente. En los materiales que no son de circona pura se hace necesario normalizar los valores de V_m al contenido de circona en la muestra (V_{ZrO_2}). La fracción volumétrica de circona monoclinica referida a la cantidad de circona inicial en la muestra (V_{mtot}) será:

$$V_{mtot} = \frac{V_m \times V_{ZrO_2}}{100} \quad (2.25)$$

La cinética referente a la transformación de fase de tetragonal a monoclinica se encuentra descrita mediante la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami[54]:

$$\alpha = 1 - e^{-(b \cdot t)^n} \quad (2.26)$$

Donde α es el grado de transformación de la fase tetragonal en la superficie, t es el tiempo, n es la dimensión del crecimiento de nucleación y b es un parámetro que

depende de la temperatura, el cual, dentro del rango de 37 °C a 134 °C sigue una ley de tipo Arrhenius:

$$b = b_0 \cdot e^{-\left(\frac{Q}{RT}\right)} \quad (2.27)$$

Donde b_0 es una constante, R la constante de los gases, Q la energía de activación aparente y T la temperatura absoluta. A partir de esta ecuación se pueden deducir equivalencias tiempo-temperatura que nos relacionen el tiempo de estancia en el autoclave con el tiempo necesario para alcanzar el mismo grado de transformación a la temperatura corporal. Por ejemplo, una hora de tratamiento en autoclave a 134 °C corresponde aproximadamente a 3-4 años a 37 °C[55].

2.7. DESGASTE

El desgaste se define normalmente como la pérdida de material por parte de cualquiera de las dos superficies en contacto y movimiento relativo. Al igual que el coeficiente de fricción, el desgaste no es una propiedad inherente al material y depende de las condiciones de operación y el estado de la superficie. De manera errónea, suele asumirse que la presencia de un coeficiente de fricción elevado está ligada a un desgaste elevado, lo cual no es necesariamente cierto. Así por ejemplo, los polímeros tienen un coeficiente μ bajo y su desgaste es relativamente elevado, mientras que las cerámicas suelen ser muy resistentes al desgaste con un coeficiente de fricción moderado. Esto significa que el desgaste no está directamente relacionado con la fricción, aunque el calentamiento por fricción generalmente acelera los procesos mecánicos y químicos que lo producen.

Normalmente, el desgaste de un material se indica a través de un coeficiente K que se define como el volumen de material que se pierde durante el ensayo mecánico, normalizado a la fuerza aplicada y la distancia recorrida por la punta de contacto. Así, durante los últimos años, en un intento de unificar criterios y facilitar la comparación

entre medidas, se ha convenido en expresar el coeficiente de desgaste en las unidades técnicas $\text{mm}^3/\text{m}\cdot\text{N}$. El volumen de desgaste necesario para conocer el coeficiente K se puede calcular a partir del perfil de la huella de erosión producida en el material por el punzón del tribómetro o bien mediante diferencia de pesada para evaluar la pérdida de material tanto del punzón como de la muestra.

Los experimentos de desgaste se llevaron a cabo en un tribómetro MICROTTEST, modelo MT/60/NI (figura 2.15 A). Esta técnica consiste en desplazar la muestra a una velocidad constante mientras se le aplica una fuerza perpendicular con un punzón, cuya punta de contacto es un pin del material elegido. El punzón está unido al extremo de un brazo balanceado -sobre el cual se aplica la carga- instalado en un soporte móvil. En nuestro caso el equipo cuenta con un módulo adecuado para la realización de ensayos en modo recíproco "*pin on flat*" consistente en una base deslizante que se fija al disco giratorio inferior con una determinada excentricidad que fijará el recorrido del pin sobre el material de referencia (figura 2.15 B). Los experimentos se realizaron en modo recíproco, según la norma ASTM F732 – 00(2006), con barras prismáticas de 4x3 mm de los distintos materiales a modo de pin y como material de referencia una placa de polietileno de alto peso molecular (figura 2.15 C) de aproximadamente 40x30 mm, aplicando siempre una fuerza constante sobre el punzón de 30 N, lo que corresponde a una presión de 2.5 MPa. La carga media que soporta una prótesis de cadera al caminar es de aproximadamente 1 kN[56, 57]. Asumiendo un contacto semiesférico y una distribución de presión sinusoidal la presión media de contacto para una cabeza femoral de 28 mm de diámetro es aproximadamente 1.6 MPa[58], valor que se encuentra bastante próximo a los 2.5 MPa utilizado en los experimentos de este trabajo. La excentricidad del módulo lineal se posicionó de tal forma que la longitud de la huella del punzón sobre el polietileno fuese de aproximadamente 1 cm, por tanto el recorrido realizado por revolución del disco fue de 2 cm. Para la evaluación del coeficiente de fricción se tomaron datos del valor máximo de éste, que corresponde con el paso del pin por el punto medio del recorrido sobre la placa de polietileno.

El desgaste tanto del pin como de la muestra se midió por diferencia de pesada a diferentes tiempos de ensayo mediante la ecuación:

$$w = \frac{\Delta m}{\rho \cdot F_N \cdot S} \quad (2.28)$$

Donde w es el desgaste, ya sea del pin o del material de referencia, expresado en (mm^3/Nm), Δm es la pérdida de masa, ρ es la densidad del pin o del material de referencia, F_N es la carga normal aplicada y S es la distancia total recorrida por el pin. Para evitar grandes diferencias en los errores cometidos al realizar las medidas en la balanza, tanto los punzones de los distintos materiales como las placas de polietileno se prepararon de tal forma que las masas fuesen muy similares con variaciones del orden de ± 0.06 g para el caso de las placas de polietileno y de ± 0.5 g para el caso de los punzones.

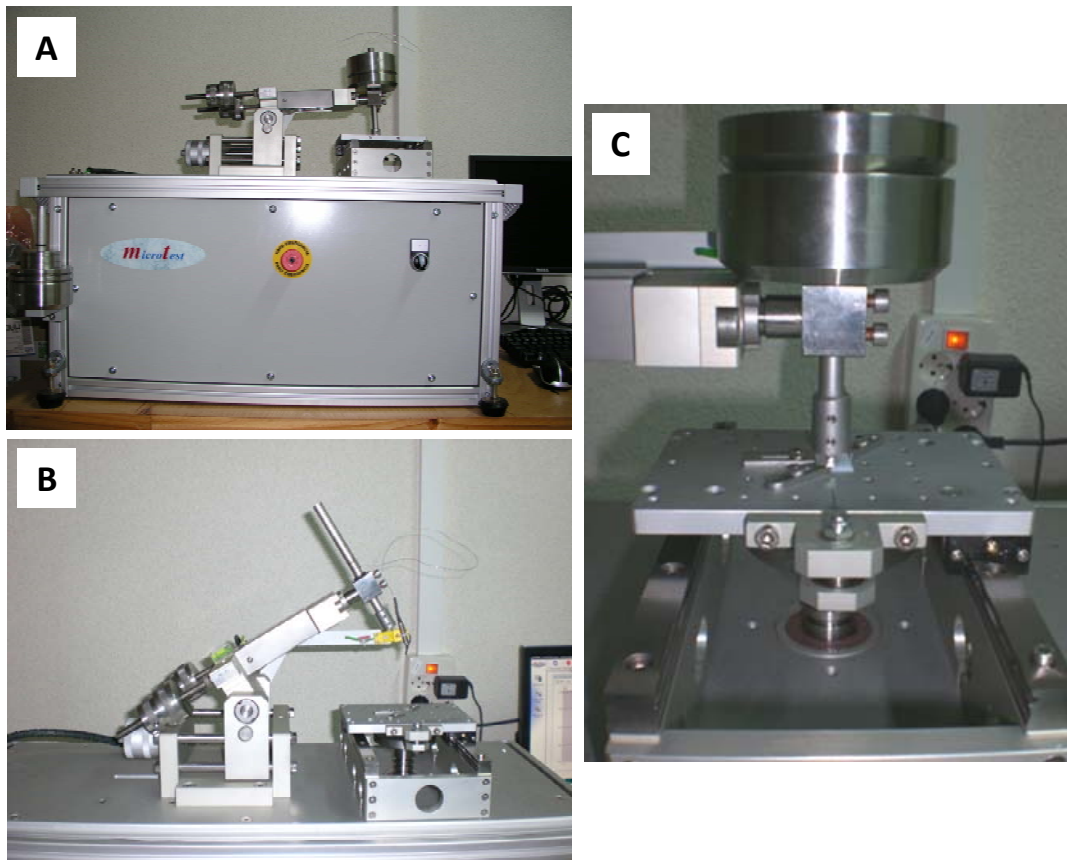


Figura 2.15. Equipo utilizado en los ensayos de desgaste.

Previamente al pesado de los materiales, tanto el pin como el material de referencia se limpiaron en ultrasonidos y se secaron en estufa a 70 °C. El equipo empleado para la medida de las diferencias de peso fue una balanza *SARTORIUS*, modelo *LA120S* con una resolución de 0.1 mg con un error de ± 0.3 mg.

Las perfilometrías de las huellas de los ensayos de desgaste se realizaron con un perfilómetro *TALYSURF CLI 500* de la casa Taylor Hobson Ltd, Reino Unido, equipado con un captador óptico CLA con una resolución lateral de 5 μm y una velocidad de hasta 30 mm/s (figura 2.16).



Figura 2.16. Perfilómetro TALYSURF CLI 500 empleado en la realización de las perfilometrías de las huellas de desgaste.

El equipo realiza un muestreo topográfico superficial que desplaza la pieza bajo un captador estacionario. El perfilómetro lleva incorporado dos ejes monitorizados (X,Y) con una resolución de 0.5 μm , los cuales permiten situar la zona de la pieza deseada bajo el captador. El eje Z, manual, permite posicionar el captador a la altura necesaria dependiendo de la pieza a medir. La resolución vertical es de 100 nm.

BIBLIOGRAFÍA

1. Diaz, M., et al., *Wet processing of mullite/molybdenum composites*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. **20**(12): p. 1907-1914.
2. Bast, R., *Organic additives for ceramics - An overview*. British Ceramic Transactions, 1993. **92**(5): p. 217-218.
3. Diaz, M., *Procesamiento por vía húmeda de sistemas particulados disimilares Mullita-Molibdeno*. 2001, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid.
4. Viswanathan, V., et al., *Challenges and advances in nanocomposite processing techniques*. Materials Science & Engineering R-Reports, 2006. **54**(5-6): p. 121-285.
5. Rahaman, M.N., *Sintering of Ceramics*, ed. T.F. Group. 2008, Boca Raton, FL: CRC Press.
6. Hsueh, C.H., A.G. Evans, and R.M. McMeeking, *Influence of multiple heterogeneities on sintering rates*. Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(4): p. C64-C66.
7. Hu, C.L. and M.N. Rahaman, *SiC-whisker-reinforced Al_2O_3 composites by free sintering of coated powders*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(10): p. 2549-2554.
8. Lange, F.F., *Constrained network model for predicting densification behavior of composite powders*. Journal of Materials Research, 1987. **2**(1): p. 59-65.
9. Rahaman, M.N. and L.C. Dejonghe, *Sintering of ceramic particulate composites - effect of matrix density*. Journal of the American Ceramic Society, 1991. **74**(2): p. 433-436.
10. Sundaresan, S. and I.A. Aksay, *Sintering with rigid inclusions - pair interactions*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(1): p. 54-60.
11. Hsueh, C.H., et al., *Viscoelastic stresses and sintering damage in heterogeneous powder compacts* Acta Metallurgica, 1986. **34**(5): p. 927-936.

12. Fan, C.L. and M.N. Rahaman, *Factors controlling the sintering of ceramic particulate composites .I. Conventional processing*. Journal of the American Ceramic Society, 1992. **75**(8): p. 2056-2065.
13. Hu, C.L. and M.N. Rahaman, *Factors controlling the sintering of ceramic particulate composites: II, Coated inclusion particles*. Journal of the American Ceramic Society, 1992. **75**(8): p. 2066-2070.
14. Mocellin, A., *Stress Assisted Hot Formation of Ceramics, Progress in Nitrogen Ceramics*, ed. F.L. Riley and M. Nijhoff. 1983, La Haya, Holanda.
15. Ezis, A., E.C. Beckwith, and W.B. Copple, *Method of fabrication hot pressed silicon nitride billets*, M. Ford Motor Company (Dearborn, Editor. 1986: USA.
16. Barnier, P., C. Brodhag, and F. Thevenot, *Hot-pressing kinetics of zirconium carbide*. Journal of Materials Science, 1986. **21**(7): p. 2547-2552.
17. Chou, Y.S. and D.J. Green, *Silicon carbide platelet/alumina composites: I, Effect of forming technique on platelet orientation*. Journal of the American Ceramic Society, 1992. **75**(12): p. 3346-3352.
18. Elssner, G., et al., *Ceramic and ceramic composites: Materialographic Preparation*. 1999: Elsevier.
19. Williams, D.B. and C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A text book for Materials Science, Vol 1*. 1996, New York: Plenum Press.
20. Reimer, L., *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis Vol. 36*. 1997, New York: Springer.
21. Hagan, J.T. and M.V. Swain, *Origin Of Median And Lateral Cracks Around Plastic Indents In Brittle Materials*. Journal of Physics D-Applied Physics, 1978. **11**(15): p. 2091-&.
22. Miranzo, P. and J.S. Moya, *Elastic/plastic indentation in ceramics: a fracture toughness determination method*. Ceramics International, 1984. **10**(4): p. 147-152.
23. Homeny, J. and W.L. Vaughn, *R-Curve Behavior in a Silicon Carbide Whisker/Alumina Matrix Composite*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(7): p. 2060-2062.

24. Kim, Y.W., M. Mitomo, and N. Hirotsaki, *R-curve behavior and microstructure of sintered silicon-nitride*. Journal of Materials Science, 1995. **30**(20): p. 5178-5184.
25. Yu, C.S. and D.K. Shetty, *Transformation yielding, plasticity and crack-growth-resistance (R-curve) behavior of CeO₂-TZP*. Journal of Materials Science, 1990. **25**(4): p. 2025-2035.
26. Cook, R.F. and D.R. Clarke, *Fracture Stability, R-Curves And Strength Variability*. Acta Metallurgica, 1988. **36**(3): p. 555-562.
27. Shetty, D.K. and J.S. Wang, *Crack Stability and Strength Distribution of Ceramics That Exhibit Rising Crack-Growth-Resistance (R-Curve) Behavior*. Journal of the American Ceramic Society, 1989. **72**(7): p. 1158-1162.
28. Marshall, D.B., *Strength Characteristics of Transformation-Toughened Zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(3): p. 173-180.
29. Steinbrech, R.W. and O. Schmenkel, *Crack-Resistance Curves of Surface Cracks in Alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 1988. **71**(5): p. C271-C273.
30. Ramachandran, N. and D.K. Shetty, *Rising Crack-Growth-Resistance (R-Curve) Behavior Of Toughened Alumina And Silicon-Nitride*. Journal of the American Ceramic Society, 1991. **74**(10): p. 2634-2641.
31. Cook, R.F., B.R. Lawn, and C.J. Fairbanks, *Microstructure-Strength Properties in Ceramics: I, Effect of Crack Size on Toughness*. Journal of the American Ceramic Society, 1985. **68**(11): p. 604-615.
32. Krause, R.F., *Rising Fracture-Toughness From The Bending Strength Of Indented Alumina Beams*. Journal of the American Ceramic Society, 1988. **71**(5): p. 338-343.
33. Marshall, D.B., B.R. Lawn, and P. Chantikul, *Residual-stress effects in sharp contact cracking .2. Strength degradation*. Journal of Materials Science, 1979. **14**(9): p. 2225-2235.

34. Chantikul, P., et al., *A critical-evaluation of indentation techniques for measuring fracture-toughness .2. Strength method*. Journal of the American Ceramic Society, 1981. **64**(9): p. 539-543.
35. Khan, A., H.M. Chan, and M.P. Harmer, *Toughness-curve behavior of an alumina-mullite composite*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(10): p. 2613-2623.
36. Sigl, L.S., et al., *On the Toughness of Brittle Materials Reinforced with a Ductile Phase*. Acta Metallurgica Et Materialia, 1988. **36**(4): p. 945-953.
37. Cook, R.F. and B.R. Lawn, *A Modified Indentation Toughness Technique*. Journal of the American Ceramic Society, 1983. **66**(11): p. C200-C201.
38. Anderson, R.M. and L.M. Braun, *Technique for the R-Curve Determination of Y-TZP Using Indentation-Produced Flaws*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(10): p. 3059-3062.
39. Stech, M. and J. Rodel, *Method for measuring short-crack R-curves without calibration parameters: Case studies on alumina and alumina aluminum composites*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(2): p. 291-297.
40. Fett, T., et al., *Correlation between long and short crack R-curves in alumina using the crack opening displacement and fracture mechanical weight function approach*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(5): p. 1189-1196.
41. Marshall, D.B. and M.V. Swain, *Crack Resistance Curves In Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia*. Journal of the American Ceramic Society, 1988. **71**(6): p. 399-407.
42. Li, C.W. and J. Yamanis, *Super-tough silicon nitride with R-curve behavior*. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 1989. **10**(7-8): p. 632-645.
43. Basu, D. and B.K. Sarkar, *Toughness determination of zirconia toughened alumina ceramics from growth of indentation-induced cracks*. Journal of Materials Research, 1996. **11**(12): p. 3057-3063.
44. Dusza, J., *Comparison of Fracture-Toughness Testing Methods Applied to Si_3N_4 + Si_3N_4 -Whisker System*. Scripta Metallurgica Et Materialia, 1992. **26**(2): p. 337-342.

45. Lawn, B.R., A.G. Evans, and D.B. Marshall, *Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System*. Journal of the American Ceramic Society, 1980. **63**(9-10): p. 574-581.
46. Shetty, D.K., A.R. Rosenfield, and W. Duckworth, *Analysis of Indentation Crack as a Wedge-Loaded Half-Penny Crack*. Journal of the American Ceramic Society, 1985. **68**(2): p. C65-C67.
47. Anstis, G.R., et al., *A Critical-Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture-Toughness .1. Direct Crack Measurements*. Journal of the American Ceramic Society, 1981. **64**(9): p. 533-538.
48. Kaliszewski, M.S., et al., *Indentation Studies on Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 .1. Development of Indentation-Induced Cracks*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(5): p. 1185-1193.
49. Dransmann, G.W., et al., *Indentation Studies on Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 II. Toughness Determination from Stable Growth of Indentation-Induced Cracks*. Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(5): p. 1194-1201.
50. Rodriguez-Suarez, T., et al., *Mechanical properties of alumina-rich magnesium aluminate spinel/tungsten composites* Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(11): p. 3339 - 3344.
51. Raju, I.S. and J.C. Newman, *Stress-Intensity Factors for a Wide-Range of Semi-Elliptical Surface Cracks in Finite-Thickness Plates*. Engineering Fracture Mechanics, 1979. **11**(4): p. 817-829.
52. Hsueh, C.H. and P.E. Becher, *Determination of the R-Curve from the Strength—Indentation Load Relation*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(8): p. 2237-2239.
53. Toraya, H., M. Yoshimura, and S. Somiya, *Calibration Curve for Quantitative-Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO_2 System by X-Ray-Diffraction*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. **67**(6): p. C119-C121.
54. Avrami, M., *Kinetics of phase change I - General theory*. Journal of Chemical Physics, 1939. **7**(12): p. 1103-1112.

55. Chevalier, J., J.M. Drouin, and B. Cales, *Low temperature ageing behavior of zirconia hip joint heads*. Bioceramics: Proc. Int. Symp. Ceram. Med., 10th, Paris, 1997. **10**: p. 135-138.
56. Bergmann, G., F. Graichen, and A. Rohlmann, *Hip-Joint loading during walking and running, measured in 2 patients*. Journal of Biomechanics, 1993. **26**(8): p. 969-990.
57. Kilvington, M. and R.M.F. Goodman, *In vivo hip joint forces recorded on a strain gauged 'English' prosthesis using an implanted transmitter* Engineering in Medicine, 1981. **10**(4): p. 175-187.
58. Saikko, V. and T. Ahlroos, *Wear simulation of UHMWPE for total hip replacement with a multidirectional motion pin-on-disk device: Effects of counterface material, contact area, and lubricant*. Journal of Biomedical Materials Research, 2000. **49**(2): p. 147-154.

3

Materiales de Partida

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

Como materiales de partida se utilizaron polvos comerciales de circonita, alúmina, niobio metálico y un polvo mixto nanoestructurado de alúmina con un contenido del 1.7 % en volumen de circonita, suministrado por el grupo de materiales nanoestructurados del Centro de Investigación en Nanotecnología y Nanomateriales del CSIC.

3.1.1. ANÁLISIS QUÍMICO

En las siguientes tablas se exponen los análisis químicos, proporcionados por sus respectivas casas comerciales, de los polvos empleados para la obtención de los materiales.

Circona tetragonal policristalina estabilizada con 3% molar de Y_2O_3 (3Y-TZPS) (Tosoh Corp., Japón)					
Composición (% peso)					
ZrO_2	Y_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	Fe_2O_3
95.00	4.98	0.005	0.002	0.003	0.004

Tabla 3.1. Análisis químico del polvo de circonita (3Y-TZPS).

Circona tetragonal policristalina estabilizada con 3% molar de Y_2O_3 (3Y-TZPE) (Tosoh Corp., Japón)					
Composición (% peso)					
ZrO_2	Y_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	Fe_2O_3
94.65	5.07	0.253	0.005	0.022	<0.002

Tabla 3.2. Análisis químico del polvo de circonita (3Y-TZPE).

α-Al₂O₃ TAIMEI TM-DAR pureza > 99.99% (TAIMEI-CHEMICALS, Japón)										
Impurezas (ppm)										
Si	Fe	Na	K	Ca	Mg	Cu	Cr	Mn	U	Th
10	8	8	3	3	2	1	<1	<1	<0.004	<0.005

Tabla 3.3. Análisis químico del polvo de Al₂O₃.

Niobio (Goodfellow, UK) pureza 99.85%															
Impurezas (ppm)															
O	Ta	C	N	Fe	W	Cu	Si	Ca	Co	Mg	Mn	Mo	Ni	Sn	Ti
3000	700	150	150	100	100	50	50	10	10	10	10	10	10	10	10

Tabla 3.4. Análisis químico del polvo de niobio.

El polvo nanoestructurado se preparó a partir de una disolución de propóxido de circonio (IV) al 70% en 1-propanol (Sigma-Aldrich, España) y de la alúmina Taimei. En primer lugar, el polvo de alúmina se calcinó a 250 °C durante 10 horas para eliminar la humedad y posteriormente se utilizó este polvo para preparar una suspensión estable en etanol anhidro del 99.97% de pureza. La concentración de la suspensión fue del 66.7 % en volumen de sólidos. Sobre esta suspensión se fue añadiendo, gota a gota, la disolución de propóxido de circonio (IV) y posteriormente se dejó secar bajo agitación magnética a 70 °C. El polvo resultante se calcinó a 850 °C durante 2 horas para eliminar cualquier residuo orgánico y por último se molió en molino de atrición con bolas de alúmina durante una hora. En el trabajo de Schell et al.[1] se encuentra desarrollado, de forma detallada, este proceso.

La figura 3.1 muestra una micrografía representativa de microscopio electrónico de transmisión, del polvo de alúmina con las partículas nanométricas de zircona. Como se puede observar, los nanocristales de zircona, de aproximadamente 10 nm de diámetro, se encuentran adheridos sobre la superficie de los granos de alúmina.

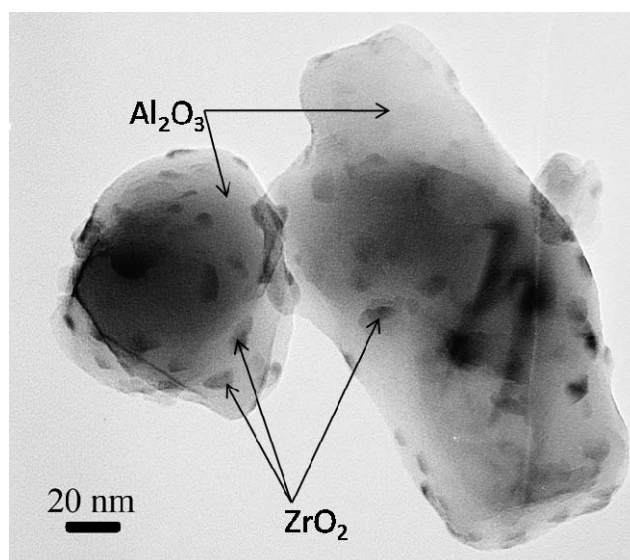


Figura 3.1. Micrografía de microscopio electrónico de transmisión del polvo nanoestructurado de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

3.1.2. DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

En la siguiente tabla se reflejan los tamaños medios de partícula facilitados por los correspondientes fabricantes para los distintos materiales empleados.

Tamaño medio de partícula, d_{50} (μm)	
3Y-TZPS	0.26
3Y-TZPE	0.26
Al_2O_3	0.1
Nb	74

Tabla 3.5. Tamaño medio de partícula de los distintos polvos empleados proporcionado por las distintas casas comerciales.

El polvo de niobio se tamizó, para eliminar la fracción más gruesa, por un tamiz de 75 μm . Se realizó posteriormente un análisis de la distribución del tamaño de partícula en un analizador COULTER (figura 3.2).

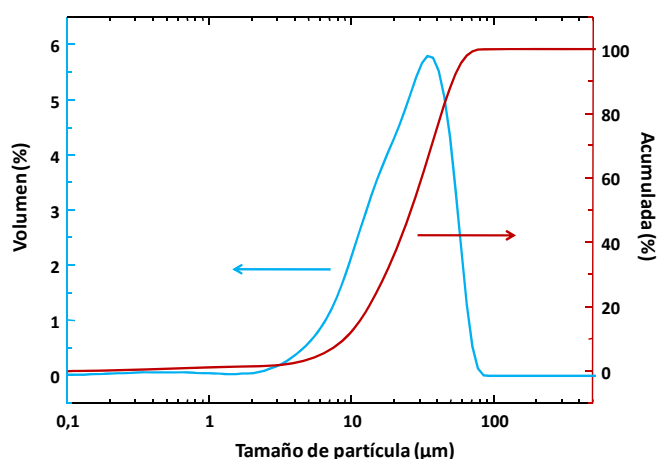


Figura 3.2. Distribución del tamaño de partícula del polvo de niobio después del tamizado.

El tamaño medio final del polvo de niobio se redujo a 35 μm .

A los polvos de 3Y-TZPS, 3Y-TZPE, Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$ se les realizó un análisis granulométrico para determinar su distribución y tamaño de partícula. En la figura 3.3 se recogen los resultados obtenidos con un analizador COULTER para: (A) 3Y-TZPS, (B) 3Y-TZPE, (C) Al_2O_3 y (D) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$. Los valores medios de tamaño de partícula se muestran en la tabla 3.6.

Tamaño medio de partícula, d_{50} (μm)	
3Y-TZPS	0.26
3Y-TZPE	0.18
Al_2O_3	0.15
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$	0.46

Tabla 3.6. Tamaño medio de partícula de los distintos polvos empleados mediante el analizador COULTER.

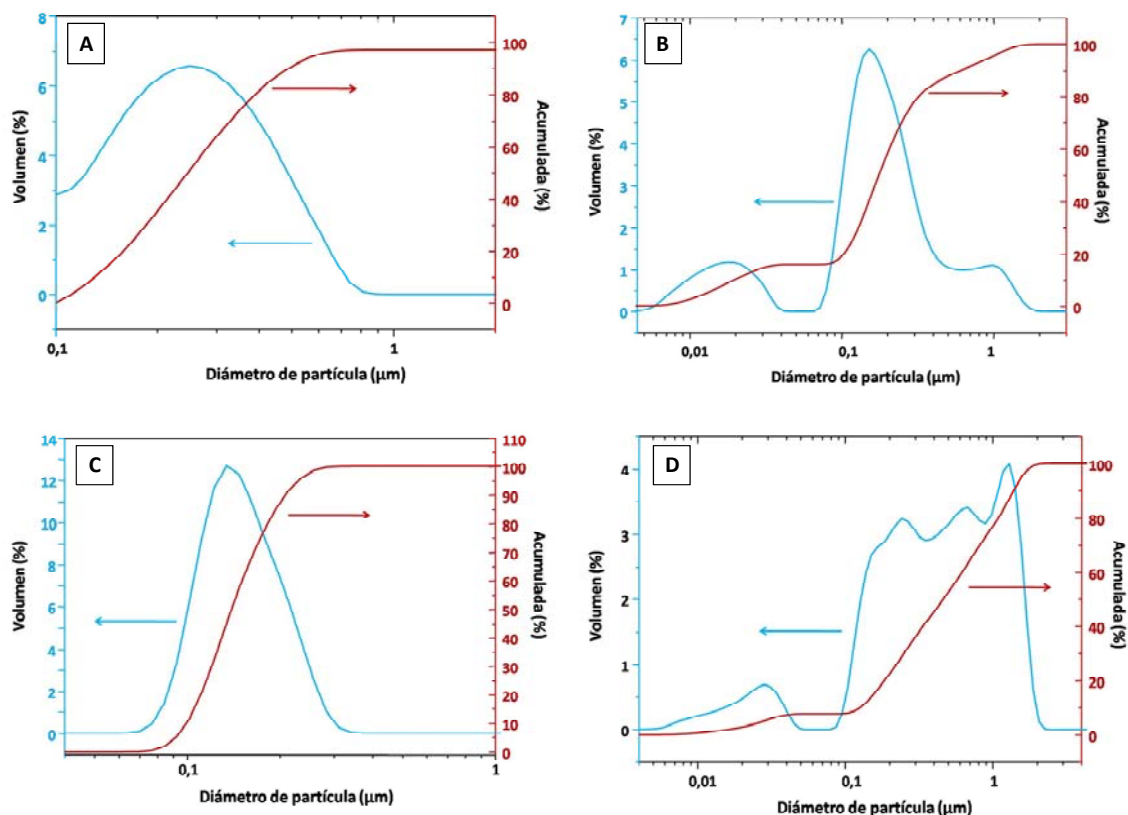


Figura 3.3. Distribución del tamaño de partícula de los polvos de partida empleados: (A) 3Y-TZPS y (B) 3Y-TZPE (C) Al_2O_3 y (D) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$.

3.1.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la figura 3.4 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para los polvos de 3Y-TZPS, 3Y-TZPE, Al_2O_3 y Niobio. Por la posición e intensidad de los picos que se observan en esta figura, se ha comprobado que tanto los polvos cerámicos como el metálico empleados se corresponden con la circona, alúmina y el niobio, ya que los difractogramas registrados se ajustan con los números de ficha ICDD (Base de datos del “*International Centre for Diffraction Data*”): 83-0113 y 24-1165 para la circona tetragonal y monoclinica respectivamente, 81-1667 de la alúmina y 35-0789 para el niobio.

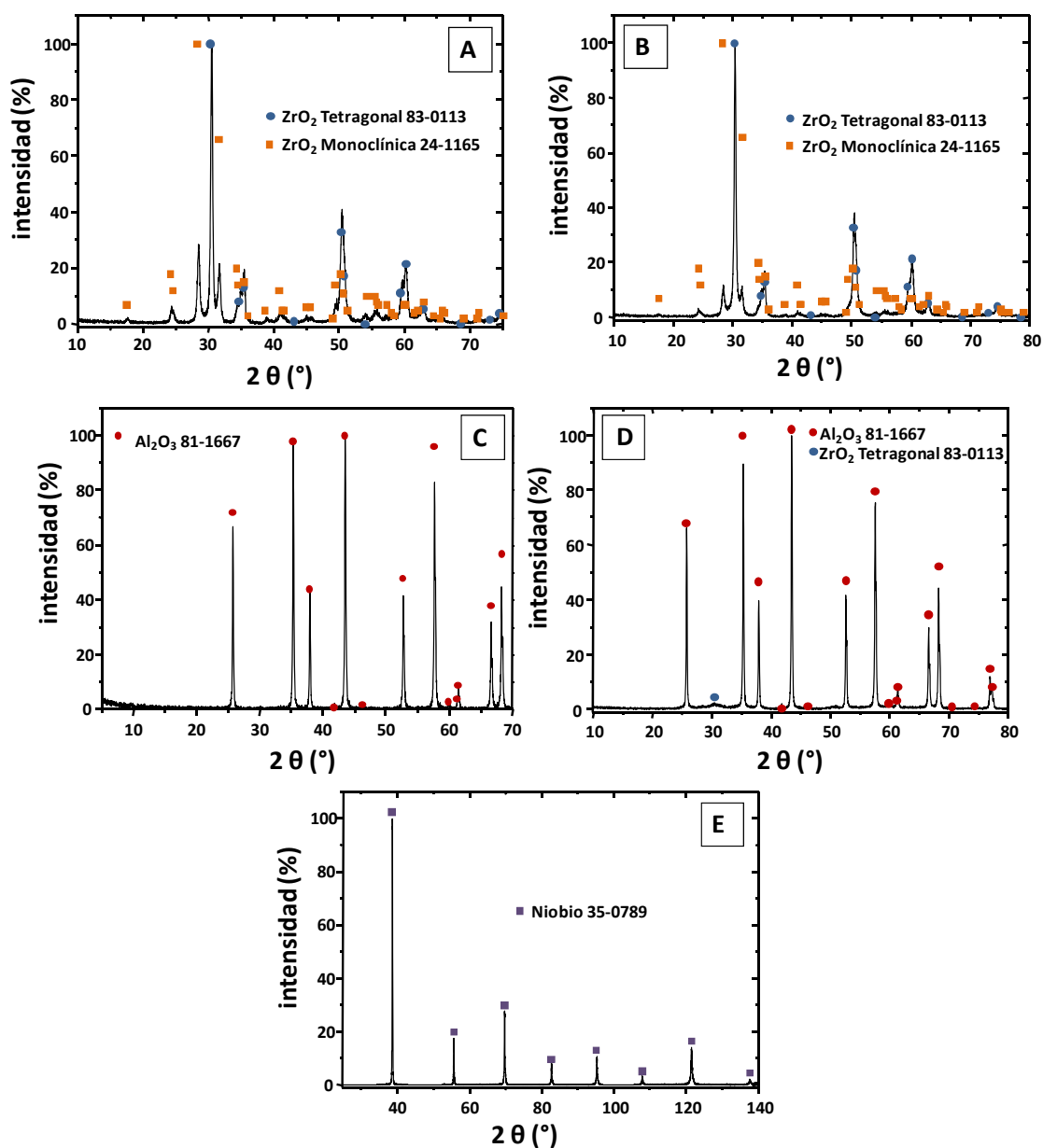


Figura 3.4. Difractogramas de rayos X de los polvos de 3Y-TZPS (A), 3Y-TZPE (B), Al_2O_3 (C) Al_2O_3 -n ZrO_2 (D) y Nb (E).

3.1.4. PROCESAMIENTO DE LOS POLVOS

3.1.4.1. Procesamiento del polvo de niobio

Parte del polvo de niobio fue molido en un molino de atrición que consta de un contenedor de teflón con bolas de circona durante 4 horas utilizando alcohol isopropílico como medio líquido. Como resultado, se obtuvieron partículas de niobio laminares con una elevada relación de aspecto (aproximadamente 1:12) y un tamaño

medio del diámetro de la superficie plana de la partícula de $\approx 41 \mu\text{m}$, obtenidas mediante cálculo estadístico de 100 partículas diferentes observadas mediante microscopía electrónica de barrido. En la figura 3.5 se puede apreciar la morfología de las partículas de niobio antes (a) y después del proceso de molienda (b).

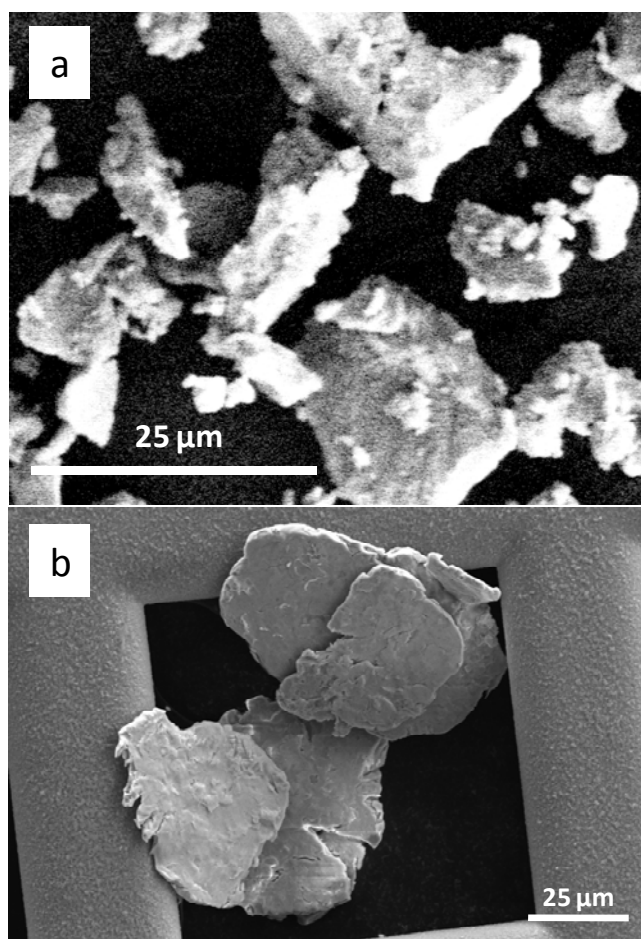


Figura 3.5. Micrografía de microscopio electrónico de barrido de las partículas de niobio: (a) antes y (b) después del proceso de molienda.

El polvo molido de niobio fue analizado mediante difracción de rayos X, para lo cual se procedió a depositar una pequeña cantidad de polvo suspendido en acetona sobre un monocristal de silicio (5 1 0) y se dejó secar a temperatura ambiente. Para obtener el difractograma se utilizó un difractómetro Philips X'Pert con la configuración de Bragg-von Brentano, la cual fue ajustada mediante un monocromador de luz incidente de Ge (111) del tipo Johansson simétrico, alineado para seleccionar la

emisión $\text{Cu } K_{\alpha 1}$, $\lambda=1.5405981 \text{ \AA}$. Durante el experimento la muestra estuvo rotando sobre el eje perpendicular a su superficie.

En la figura 3.6 se observa que las partículas de niobio que han sido sometidas a molienda a atrición sufren una marcada texturación.

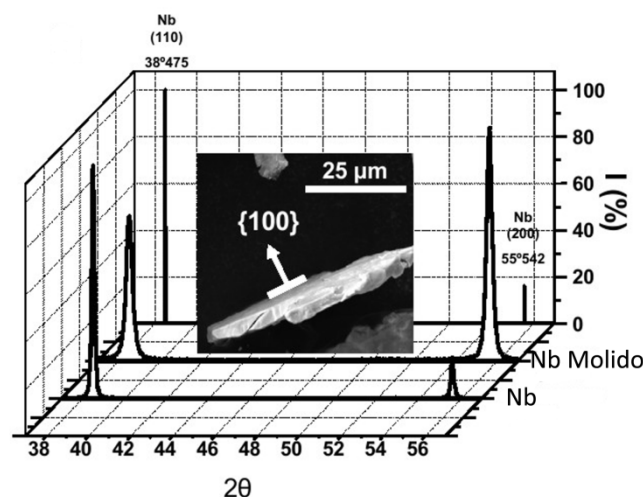


Figura 3.6. Comparación de los difractogramas del polvo de niobio molido y sin moler. Se observa una fuerte texturación y ensanchamiento de los picos después del proceso de molienda, como consecuencia de la deformación y el aumento de las tensiones de red.

Las partículas laminares de niobio manifiestan una clara texturación en el sentido de presentar el plano (200) paralelo a la superficie de la lámina. Este tipo de comportamiento, por el cual el material se deforma dejando la familia de planos {100} paralelos a la superficie del material, ocurre con frecuencia en metales que cristalizan con red cúbica centrada en el cuerpo, cuando son laminados en frío[2]. El proceso de atrición, similar al que se produce en el laminado en frío produce el aplastamiento del material entre dos superficies, ya sean las bolas empleadas en la molienda o mediante los rodillos en el proceso de laminación. Por otro lado también se observa un aumento en la anchura de los picos del niobio molido, el cual se debe a la introducción de microtensiones en la red, provocadas por el proceso de molienda.

Adicionalmente se realizó un estudio de la superficie de las partículas de niobio antes y después del proceso de molienda mediante la técnica de XPS. De esta forma se

pudo averiguar si el metal se encontraba pasivado y en su caso el espesor de la capa de pasivación. En la figura 3.7 se muestran los resultados obtenidos. La gráfica corresponde al niobio no molido. Se pueden apreciar los picos correspondientes al Nb^{5+} y de forma mucho menos acusada en la parte derecha de la gráfica un pico correspondiente al Nb^0 . De esta forma se deduce que, para la capacidad de penetración de la técnica, que es de aproximadamente 3 nanómetros, las partículas de niobio se encuentran pasivadas con una capa de Nb_2O_5 que tiene un espesor aproximado de 3 nm.

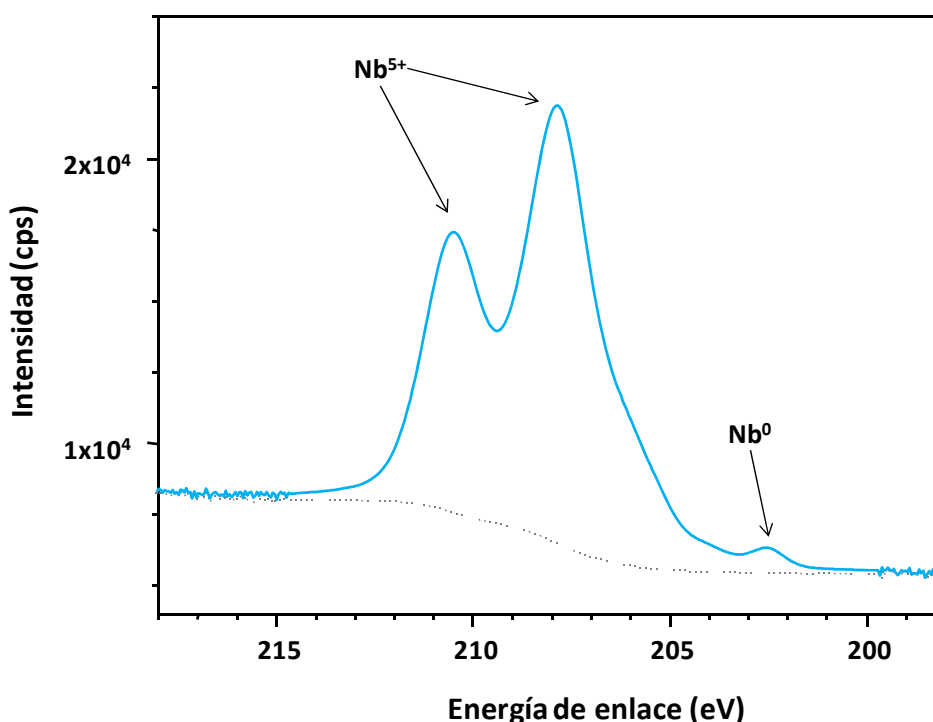


Figura 3.7. Resultados del análisis superficial de las partículas de niobio mediante XPS.

En el caso del niobio molido los resultados fueron distintos. Aunque el espesor y naturaleza de la capa de óxido resultó ser similar (≈ 3 nm) a la del niobio no molido, como se puede observar en la figura 3.8, aparecen a la derecha los picos correspondientes al estado de oxidación +4 del circonio, lo que evidencia la presencia de zircona en la superficie del metal.

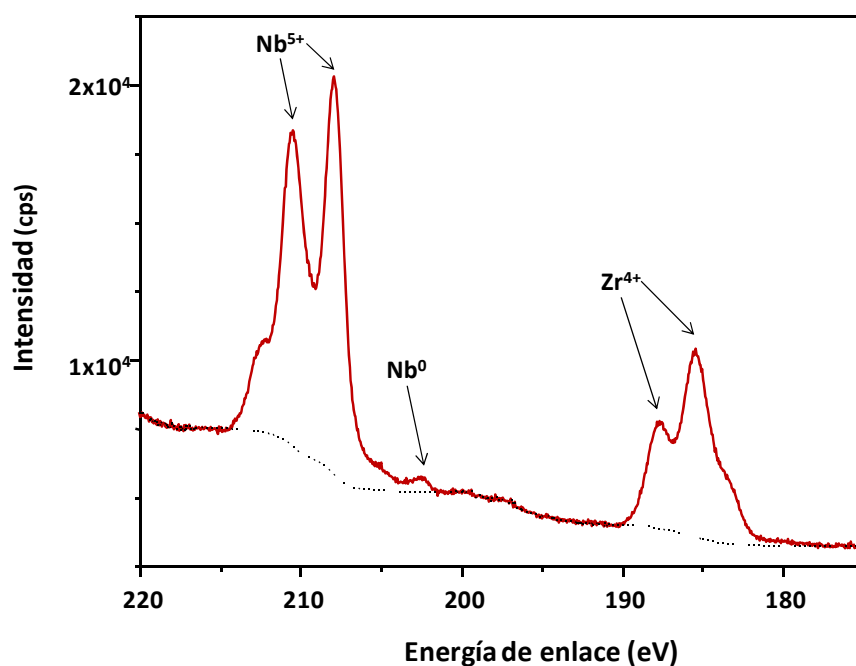


Figura 3.8. Resultados del análisis superficial de las partículas de niobio molido mediante XPS.

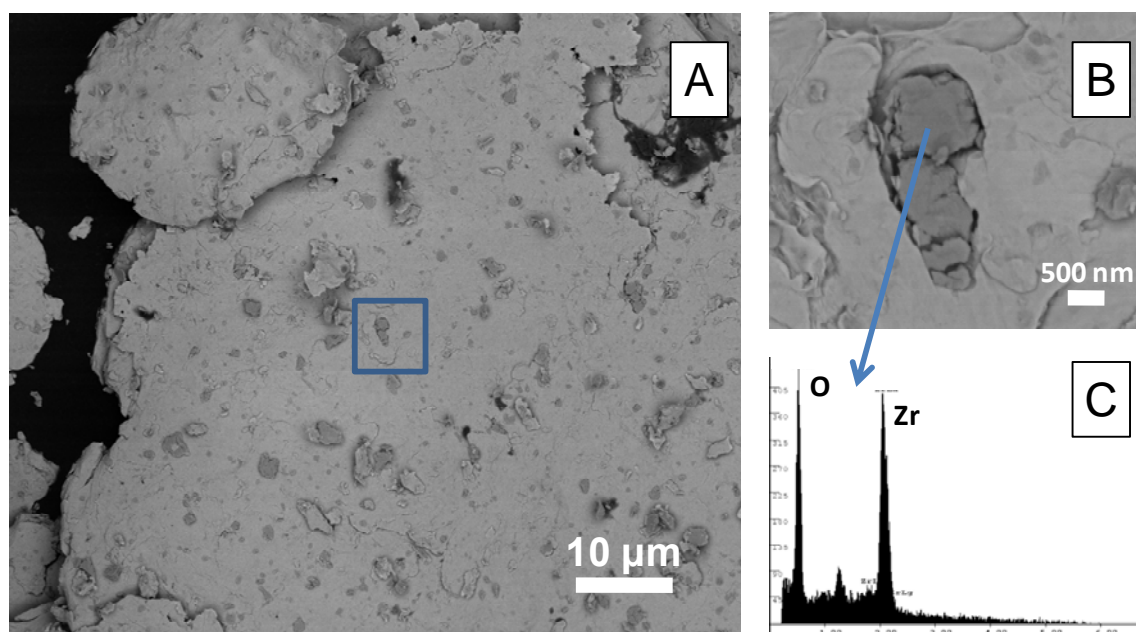


Figura 3.9. Micrografías de microscopio electrónico de barrido de las partículas molidas de niobio. (A) Vista general, (B) detalle y (C) análisis por EDX de la partícula.

Estos resultados fueron confirmados mediante la observación de las partículas molidas de niobio por microscopía electrónica de barrido. En la figura 3.9 se puede observar la superficie de dichas partículas y la presencia de incrustaciones más oscuras, los cuales han sido analizados por EDX para confirmar que se trata de partículas de circonia. Estas partículas de circonia, provenientes de las bolas de molienda, pueden jugar un papel importante en el proceso de sinterización favoreciendo la unión de las partículas metálicas con la matriz.

3.1.4.2. Estudio reológico y de sedimentación

La preparación de materiales compuestos cerámica-metal es, por la propia naturaleza de los polvos de partida (óxido/metal), más compleja que la de los materiales monolíticos. Como consecuencia de ello es más fácil la formación de aglomerados de alguna de las fases. Por otro lado, las diferencias existentes entre las densidades de los componentes ($\rho_{3Y-TZP} = 6 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Al_2O_3} = 3.9 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{Nb} = 8.6 \text{ g/cm}^3$) y el tamaño de partícula ($d_{50(3Y-TZP)} = 0.26 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{50(Al_2O_3)} = 0.1 \text{ }\mu\text{m}$ y $d_{50(Nb)} = 35 \text{ }\mu\text{m}$), produce la segregación de los polvos cuando se encuentran en suspensión, dando compuestos finales heterogéneos. Estudios anteriores han conseguido controlar los parámetros reológicos (contenido en sólidos, defloculante, medio líquido) de tal forma que se lograron obtener suspensiones cerámica-metal no segregadas que tras el secado, dan lugar a polvos disimilares homogéneos y que tras el proceso de conformado y sinterización, producen compuestos finales con microestructuras exentas de aglomerados[3-5].

En este trabajo se ha adoptado idéntica metodología de preparación para la obtención de los materiales compuestos de circonia, alúmina y niobio[5]. Se prepararon suspensiones de los distintos polvos cerámicos con niobio con una concentración de sólidos del 80% en peso, en medio acuoso. La concentración de niobio se fijó en un 20% en volumen con respecto al volumen total de sólidos en todos los materiales compuestos. La concentración del 20% en volumen de metal, fue elegida por encontrarse ligeramente por encima del punto percolación,

proporcionando a los materiales cerámicos propiedades que poseen los materiales metálicos, como por ejemplo la conductividad eléctrica necesaria para ser mecanizados por electro-erosión. La concentración de metal es un punto muy importante a la hora de conseguir unas buenas propiedades mecánicas finales. Un aumento de la concentración del metal produce mejoras en la tenacidad y reduce el módulo elástico del material, haciéndolo más próximo a valor del hueso, sin embargo reduce la resistencia mecánica y la dureza.

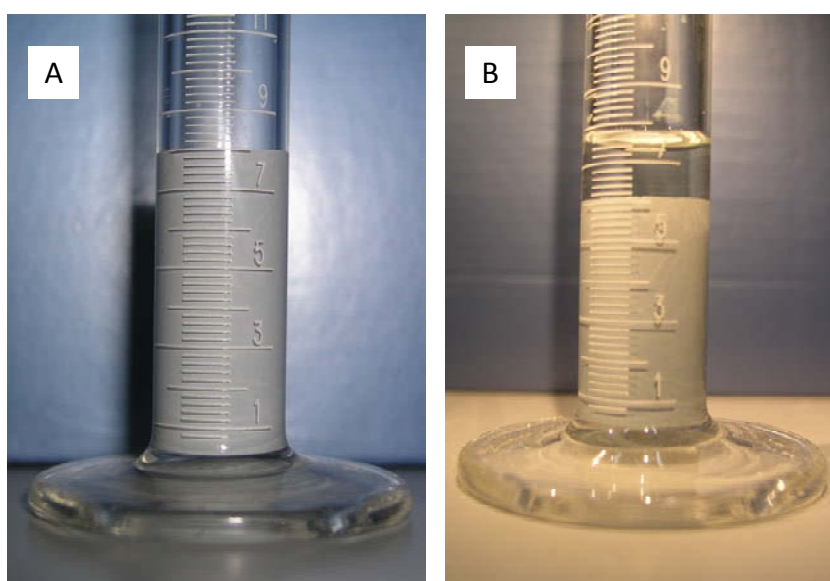


Figura 3.10. Estudio de la sedimentación de la suspensión de circonia-niobio. (A) Suspensión original, (B) suspensión después de 5 meses.

Se añadió un 3% en peso respecto a los sólidos de un defloculante (Dolapix PC-33) para evitar la formación de aglomerados y después de un proceso de homogeneización durante 24 horas en un recipiente de polietileno con bolas de circonia girando a 100 rpm, se separaron unos 8 ml aproximadamente de cada suspensión y se vertieron en un tubo de ensayo para comprobar la estabilidad de las mismas con el tiempo. En la figura 3.10 se muestra un ejemplo representativo de lo ocurrido en todas las suspensiones. Tras un largo periodo de tiempo (5 meses) se observó la ausencia de segregación, un sobrenadante limpio y un sedimento homogéneo, lo que indicaba que la suspensión era estable con el tiempo.

Para completar estos ensayos, se analizó el comportamiento reológico de las distintas suspensiones mediante la obtención de las curvas de flujo que proporcionan la información sobre la viscosidad y la estabilidad de la suspensión.

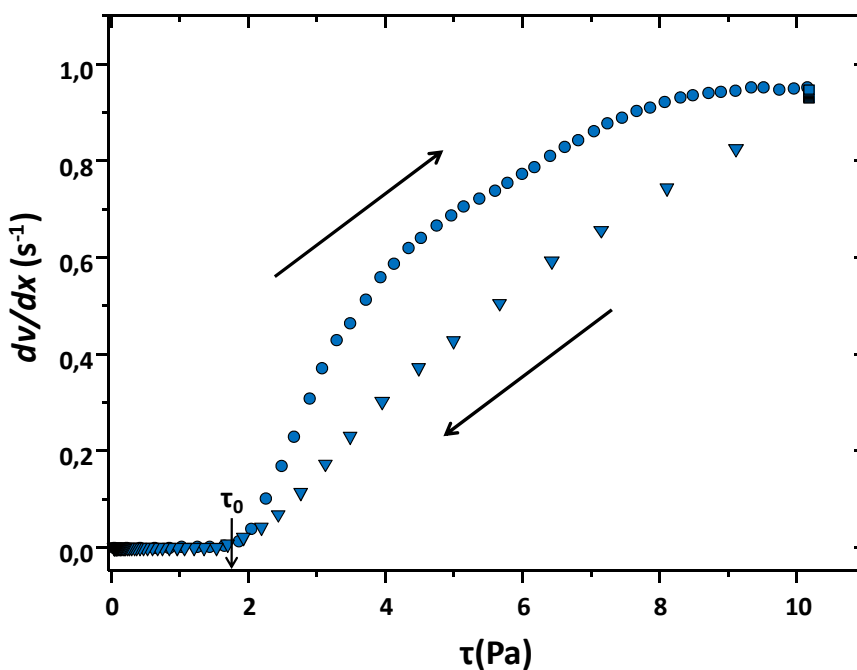


Figura 3.11. Curva de fluidez de la suspensión de circona/niobio con un 3% de Dolapix y un 80% en peso de sólidos.

En la figura 3.11 se observa un caso representativo de lo que ocurre con las suspensiones preparadas en este trabajo. Como puede verse, el comportamiento reológico de la suspensión es no newtoniano, es decir, no lineal, típico de las suspensiones no diluidas, debido a las interacciones que tienen lugar entre las partículas. La viscosidad, expresada como el cociente entre la tensión de cizalla (τ) y la velocidad de cizalla (dv/dx), no es independiente de ésta, disminuyendo al aumentar (dv/dx). Por tanto, no es posible hablar de una viscosidad promedio, como en el caso de los fluidos newtonianos, sino que debe referirse en todo momento a un par de valores dados de τ y de dv/dx . Además, el comportamiento reológico de la suspensión es de tipo plástico, es decir, presenta viscosidad estructural y posee un punto o límite de fluidez (τ_0), que se define como la tensión de cizalla que es necesaria alcanzar para que el sistema comience a fluir. Su valor depende de la fortaleza de las interacciones

entre las partículas. Sobrepasado éste, la suspensión manifiesta flujo viscoso, que consiste en un conjunto de procesos de destrucción de los contactos entre las partículas.

También se puede observar la presencia de un ciclo tixotrópico. La tixotropía es un comportamiento reológico dependiente del tiempo, en el que la viscosidad disminuye con el tiempo de aplicación del esfuerzo de cizalla. Este comportamiento está relacionado con la destrucción de estructuras formadas por las partículas en el seno de la suspensión, debido a su interacción mutua, y su posterior regeneración de una manera espontánea cuando cesa la aplicación del esfuerzo de cizalla. Por lo tanto, las suspensiones así preparadas corresponden a sistemas fuertemente floculados en el que la intensa interacción entre las partículas cerámica/metal impide su segregación cuando las suspensiones se encuentran en reposo. Esto proporciona una alta homogeneidad de los polvos obtenidos tras el secado de dichas suspensiones evitando su segregación durante dicho proceso.

BIBLIOGRAFÍA

1. Schehl, M., L.A. Diaz, and R. Torrecillas, *Alumina nanocomposites from powder-alkoxide mixtures*. Acta Materialia, 2002. **50**(5): p. 1125-1139.
2. Park, Y.B., D.N. Lee, and G. Gottstein, *The evolution of recrystallization textures in body centred cubic metals*. Acta Materialia, 1998. **46**(10): p. 3371-3379.
3. Diaz, M., *Procesamiento por vía húmeda de sistemas particulados disimilares Mullita-Molibdeno*. 2001, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid.
4. Lopez-Esteban, S., *Procesamiento, caracterización eléctrica y mecánica de materiales compuestos 3Y-TZP/Ni*, in *Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de Madrid*. 2001, Universidad Politécnica de Madrid: Madrid.
5. Lopez-Esteban, S., M. Diaz, and J.S. Moya, *Rheology of zirconia/nickel particulate system and microstructure of composites*. Composites Science and Technology, 2007. **67**(11-12): p. 2303-2310.

4

Sistema 3Y-TZP/Nb

4.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha puesto de manifiesto en la introducción general, existe una clara necesidad de mejorar los materiales que actualmente se utilizan en la fijación o creación de implantes y que no satisfacen el principal requisito para el paciente: que la vida del implante sea muy superior a la que poseen los actuales, llegando a superar la vida del paciente. En este sentido, los materiales compuestos cerámica-metal abren una nueva línea de diseño de biomateriales que ofrece la posibilidad de mejorar las propiedades y crear relaciones sinérgicas entre ellas.

En el presente capítulo se plantea el estudio de un nuevo sistema cerámica-metal nunca hasta ahora estudiado en la literatura. La matriz de este material está compuesta por circona tetragonal estabilizada con un 3% molar de óxido de itrio y la fase dispersa metálica será el niobio. Se ha seleccionado la circona parcialmente estabilizada con itria debido a sus buenas propiedades mecánicas (debido al mecanismo de reforzamiento que presenta al transformarse de su fase tetragonal a la monoclinica), su biocompatibilidad y su buen comportamiento frente al desgaste. El niobio fue seleccionado por su biocompatibilidad, su bajo módulo elástico (≈ 103 GPa)[1] que hace que el valor de éste en el material final se aproxime más al del hueso humano y por su ductilidad, que provocará la aparición del mecanismo de reforzamiento por formación de ligamentos resistentes en el perfil de grieta, anclando las caras de la misma e impidiendo que esta avance.

En un primer lugar se obtendrá un material a partir de polvos comerciales de circona (3Y-TZPS) reforzada con niobio molido y no molido mediante prensado en frío y sinterización convencional y en segundo lugar se utilizará otro tipo de polvos de circona (3Y-TZPE) con propiedades mejoradas frente al envejecimiento, como se verá a lo largo del capítulo, reforzada con niobio molido y sinterizada mediante prensado en caliente.

Con estos materiales así preparados se realizará un estudio de las propiedades mecánicas, la tolerancia a los defectos y el comportamiento de tipo curva-R. Mediante

microscopía electrónica de transmisión se observará la naturaleza de las intercaras metal-cerámica y mediante cálculos ab-initio se evaluarán los trabajos de separación de varias combinaciones de interfases que darán un idea de la adhesión de las fases en el material. Posteriormente se procederá a realizar un análisis de los efectos sinérgicos que se producen entre la circona y el niobio. Finalmente, se realizarán estudios del comportamiento frente a la degradación acelerada de la circona a baja temperatura y ensayos de desgaste frente a polietileno de alto peso molecular usado comúnmente en los implantes de cadera.

4.2. OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE CIRCONA/NIOBIO

4.2.1. PREPARACIÓN DE LAS SUSPENSIONES

En base al estudio reológico, se prepararon suspensiones de circona con partículas de niobio de tal forma que la concentración final de metal en el material fuese del 20% en volumen. Las suspensiones se prepararon con una concentración de sólidos del 80% en peso usando agua destilada como medio líquido y un 3% en peso referido a la cantidad total de sólidos de un polielectrolito orgánico PC-33 como surfactante.

Las suspensiones así preparadas, fueron homogeneizadas en contenedores de polietileno usando bolas de circona de 3 mm de diámetro a 150 r.p.m. durante 24 horas. Posteriormente fueron secadas a 90 °C durante 12 horas, el polvo recogido se desagregó en un mortero de ágata y se pasó a través de un tamiz de 75 μm .

4.2.2. SINTERIZACIÓN

Se siguieron dos vías distintas de sinterización para el polvo procesado. Por un lado, se conformaron piezas paralelepípedicas mediante tubos de goma, se prensaron isostáticamente en frío a 170 MPa y posteriormente se sinterizaron en horno

convencional tubular a 1500 °C durante 2 horas en atmósfera inerte de argón y con una velocidad de calentamiento de 300 °C/h y una velocidad de enfriamiento de 150 °C/h. Por otro lado se sinterizaron muestras mediante prensado en caliente a 1400 °C durante 1 hora, manteniendo una presión durante ese tiempo de 45 MPa, utilizando una camisa de grafito de 50 mm de diámetro y una atmósfera inerte de argón. Las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron de 600 °C/h. Tanto las piezas prensadas en frío como los discos resultantes del prensado en caliente de 5 mm de espesor, se mecanizaron para obtener probetas prismáticas de 4 x 3 mm aproximadamente.

En la figura 4.1 se muestra el esquema general del procesamiento de estos materiales desde la preparación de las suspensiones de partida hasta la obtención de las muestras mecanizadas para la posterior evaluación de las propiedades mecánicas.

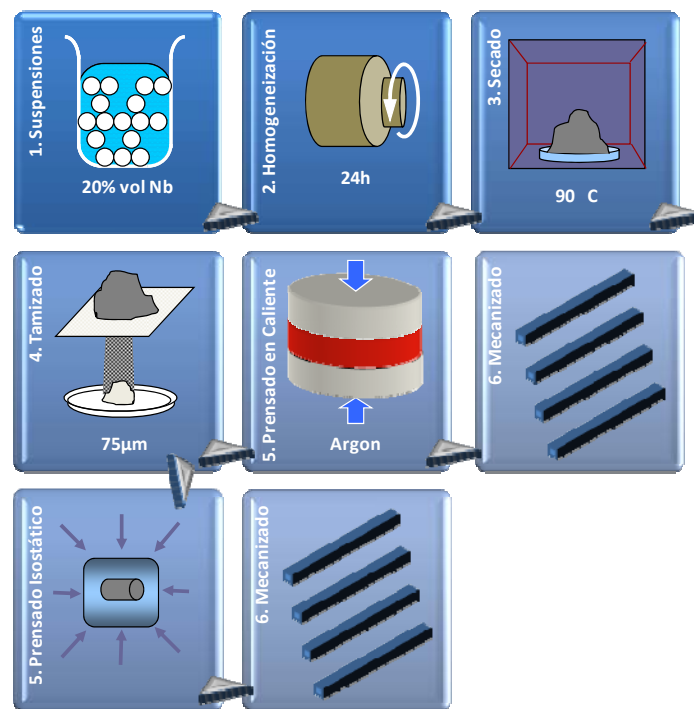


Figura 4.1. Esquema general del procesamiento de los materiales compuestos de 3Y-TZP/Nb.

En la tabla 4.1 se muestran los distintos materiales preparados, su composición en % volumétrico así como el método de sinterización empleado.

Material	% volumétrico				Sinterización
	3Y-TZP-S	3Y-TZP-E	Nb	Nb Molido	
3Y-TZPS	100	0	0	0	Convencional
3Y-TZPE	0	100	0	0	Prensado en caliente
3Y-TZPS/Nb	80	0	20	0	Convencional
3Y-TZPS/Nb _{Mol}	80	0	0	20	Convencional
3Y-TZPE/Nb _{Mol}	0	80	0	20	Prensado en Caliente

Tabla 4.1. Nomenclatura, composiciones y método de sinterización empleado en los distintos materiales compuestos de 3Y-TZP/Nb.

4.3. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA DE LOS COMPACTOS OBTENIDOS

4.3.1. MICROSCOPIA ÓPTICA Y ELECTRÓNICA DE BARRIDO

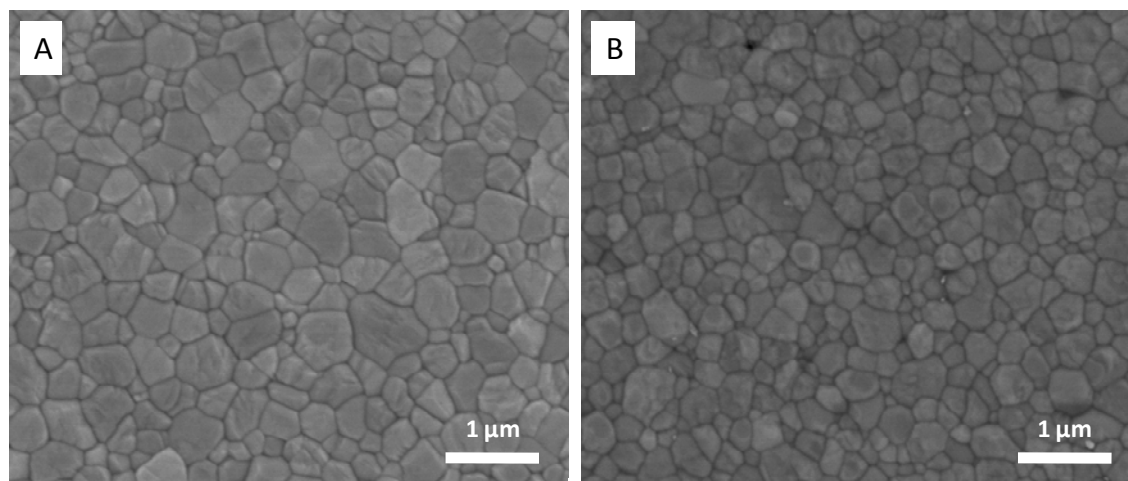


Figura 4.2. Micrografías de microscopio electrónico de barrido de las superficies atacadas térmicamente de: (A) 3Y-TZPS obtenida mediante sinterización convencional y (B) 3Y-TZPE mediante prensado en caliente.

En la figura 4.2 se muestran micrografías de microscopio electrónico de barrido de las superficies atacadas térmicamente de los dos tipos de circona empleados, La

figura 4.2.A corresponde a la 3Y-TZPS obtenida mediante sinterización convencional y la 4.2.B a la 3Y-TZPE obtenida mediante prensado en caliente. Como se puede observar, la microestructura obtenida mediante prensado en caliente tiene un tamaño medio de grano menor que la obtenida por sinterización convencional debido a la reducción del tiempo de sinterización. Mediante el método de Fullman[2], el tamaño medio de grano resultó ser de $0.48\ \mu\text{m}$ y $0.36\ \mu\text{m}$ para la 3Y-TZPS y la 3Y-TZPE respectivamente.

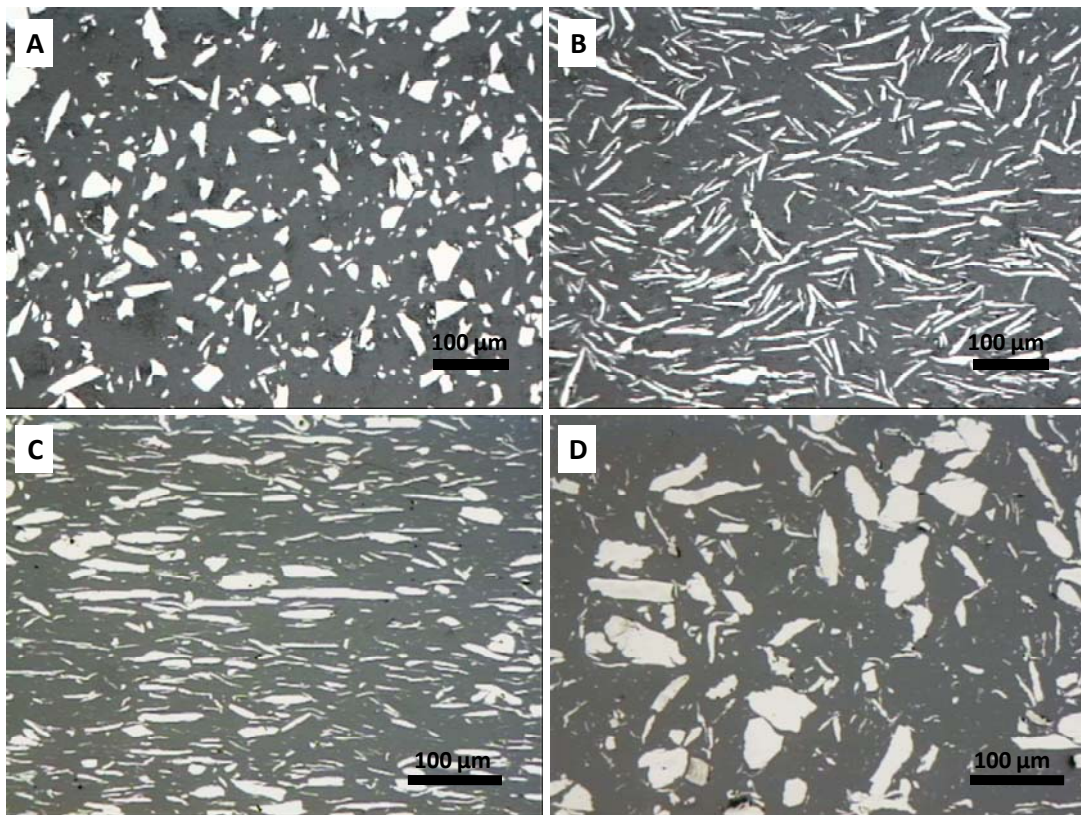


Figura 4.3. Micrografías de microscopio óptico de las superficies pulidas de los distintos materiales: (A) 3Y-TZPS/Nb, (B) 3Y-TZPS/Nb_{Mol}, (C) 3Y-TZPE/Nb_{Mol} (cara paralela a la dirección de prensado) y (D) 3Y-TZPE/Nb_{Mol} (cara perpendicular a la dirección de prensado). La fase más oscura corresponde a la circona y la clara al niobio.

En la figura 4.3 se muestran micrografías de microscopio óptico de las superficies pulidas de los distintos materiales compuestos estudiados en este capítulo. La fase oscura corresponde a la circona y la más clara al niobio. Como se puede observar en todas ellas, el niobio se encuentra distribuido de forma uniforme en la

matriz cerámica. Las figuras 4.3.C y 4.3.D corresponden al mismo material de 3Y-TZPE/Nb_{Mol} sinterizado por prensado en caliente: 4.3.C muestra la superficie paralela a la dirección del prensado, donde se aprecia cómo las partículas de niobio se encuentran orientadas perpendicularmente a la dirección de prensado y 4.3.D corresponde a la superficie normal a la dirección de prensado.

4.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA INTERFASE METAL-CERÁMICA

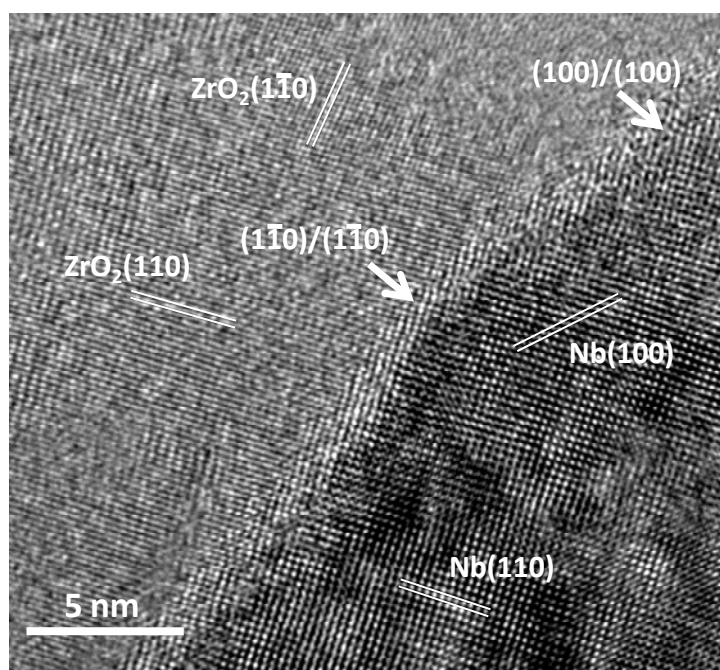


Figura 4.4. Micrografía de microscopio electrónico de transmisión de alta resolución de la interfase circonita-niobio.

En la figura 4.4 se muestra una micrografía de microscopio electrónico de transmisión de alta resolución del compuesto 3Y-TZPE/Nb_{Mol}. En esta micrografía se puede observar la interfase entre los granos de circonita y niobio sin la presencia de fases adicionales, lo que se encuentra en concordancia con los datos termodinámicos[3]. Aunque se puede llegar a dar la presencia de una solución sólida de Nb₂O₅ en la circonita[4], no se ha observado la formación de zonas de reacción en la interfase. Por otro lado, también puede ocurrir que se produzca la disolución y distribución del oxígeno dentro del niobio[5], sin embargo no se observó la formación de ningún sub-óxido nuevo. La interfase es rugosa y presenta escalones, y los granos

de circona que están en contacto con el niobio parecen tener una alta densidad de defectos.

En el grano de niobio se muestran los planos cristalográficos (110) y ($\bar{1}\bar{1}0$) (esquina inferior derecha de la figura 4.4). Esta orientación del niobio implica que los planos (001) estarían orientados perpendicularmente al plano de la muestra. En la zona de la circona aparecen algunas maclas sin embargo los planos (220) son claramente visibles y paralelos al correspondiente (110) del niobio. En la región superior derecha, se distinguen los planos ($2\bar{2}0$) de la circona. La interfase entre la circona y el niobio no puede definirse con una línea nítida, por el contrario, parece presentar una forma poligonal. En la figura 4.4, la interfase en la zona superior se encuentra paralela a los planos (100) del niobio y la circona, mientras que en la región central parece distinguirse una interfase entre los planos (110)-(110), sin embargo, en esta región se observan cambios de dirección de 135° correspondientes al cambio de interfases de (110)-(110) a (100)-(100). Por otra parte, la interfase circona-niobio se encuentra parcialmente facetada a lo largo de los planos (110) del niobio, lo que demuestra que esta intercara es atomísticamente inconmensurable debido a que no existe coordinación entre los átomos, de manera que puedan ordenarse siguiendo un patrón fijo, esto provoca la aparición de los escalones que liberan las tensiones creadas por esta falta de acoplamiento entre átomos. Este hecho también se observa en otros sistemas metal-cerámica como en el caso de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ [6].

4.4. PROPIEDADES MECÁNICAS

4.4.1. RESISTENCIA MECÁNICA, MÓDULO DE YOUNG Y DUREZA

La resistencia mecánica, σ_f , módulo de Young, E y dureza H_v , de los distintos materiales se muestran en la tabla 4.2.

Los valores de resistencia mecánica disminuyen para los materiales reforzados con niobio y obtenidos mediante sinterización convencional si se comparan con los

materiales monolíticos. Esto es debido a la presencia de porosidad asociada y al más elevado tamaño de grano del metal, lo que incrementa el tamaño crítico de defecto. En el caso del material compuesto sinterizado mediante prensado en caliente, la porosidad se reduce de manera drástica, haciendo disminuir el tamaño de defecto y aumentando el valor de la resistencia mecánica.

MATERIAL	σ_f (MPa)	E (GPa)	H _v (GPa)	K _{IC} (MPa·m ^{1/2})	Sinterización
3Y-TZPS	800 ± 15	180 ± 5	10.5 ± 0.5	4.5 ± 0.3	Convencional
3Y-TZPE	900 ± 21	180 ± 6	11.2 ± 0.8	3.5 ± 0.5	Prensado en caliente
3Y-TZPS/Nb	490 ± 10	140 ± 6	6.8 ± 0.3	-	Convencional
3Y-TZPS/Nb _{Mol}	480 ± 9	135 ± 5	6.0 ± 0.6	-	Convencional
3Y-TZPE/Nb _{Mol}	800 ± 10	140 ± 6	6.8 ± 0.7	-	Prensado en caliente

Tabla 4.2. Propiedades mecánicas de los materiales de ZrO₂ y Nb.

Como se puede observar, la dureza del material compuesto decrece respecto a la de la circona monolítica, como era de esperar, considerando que la dureza del niobio policristalino es de 1.3 GPa[1]. El módulo de Young del material compuesto también decrece, siguiendo el modelo de la regla de las mezclas de Voigt y Reuss:

$$E = \sum_{i=1}^n (E_i x_i) \quad (4.1)$$

Donde E_i es el módulo elástico de cada componente y x_i la fracción volumétrica correspondiente.

Considerando, $E_{ZrO_2} = 180$ GPa y $E_{Nb} = 103$ GPa[1], la predicción de este modelo da como resultado 164 GPa, valor bastante aproximado a los resultados experimentales.

Por otro lado se midió la tenacidad de los materiales monolíticos mediante la medida de la longitud de las grietas generadas por indentación Vickers. En los materiales reforzados con niobio no se pudo realizar esta medida debido a que la

longitud de la grieta generada por indentación, no era lo suficientemente larga para aplicar el método. Como se puede observar la tenacidad de la circona 3Y-TZPS es ligeramente superior a la de la 3Y-TZPE, este hecho (relacionado con la modificación de las transformabilidad de la circona) se explicará en detalle más adelante.

4.4.2. TOLERANCIA A LOS DEFECTOS

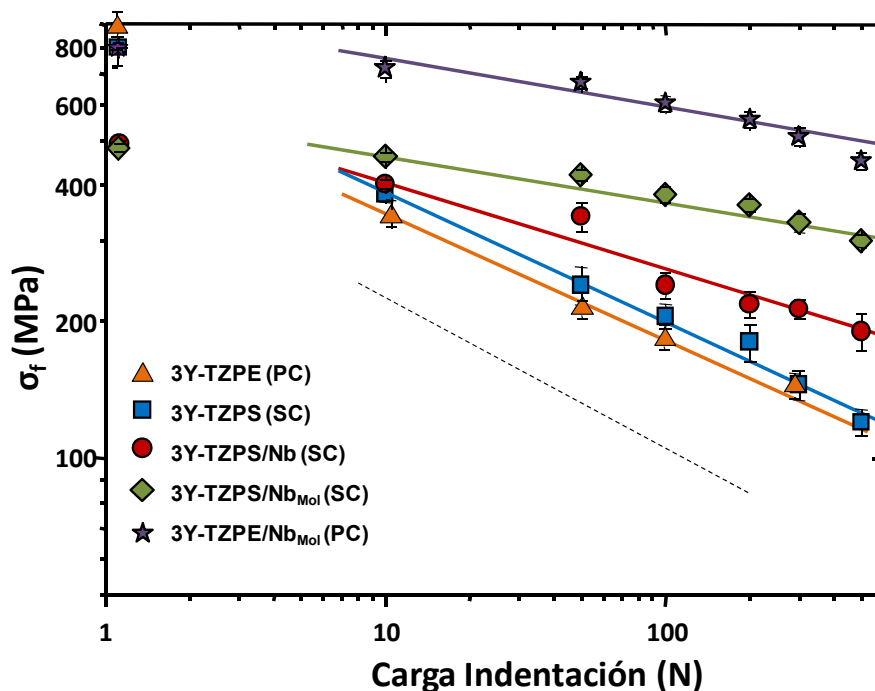


Figura 4.5. Carga de indentación frente a resistencia mecánica para los distintos materiales de 3Y-TZP y Nb. La dependencia de $\sigma_f \propto P^{-1/3}$ está representada por la línea punteada. (SC): Sinterización Convencional. (PC): Prensado en Caliente.

En la figura 4.5 se recogen los valores de las medidas de resistencia mecánica de las muestras indentadas con diferentes cargas donde se pueden observar las diferencias que se producen en la pérdida de la resistencia en los distintos materiales. En esta gráfica, cada punto representa la media y la desviación estándar de 20 ensayos de indentación-flexión. El tamaño del defecto generado en materiales frágiles está directamente relacionado con la carga de indentación, P , de tal forma que la resistencia mecánica de estos materiales debería disminuir siguiendo una función del tipo $\sigma_f \propto P^{-1/3}$, cuando el tamaño de la grieta producido por la indentación es mayor

que el de las grietas inherentes del material. Sin embargo, cuando la tenacidad aumenta con la extensión de grieta (comportamiento de tipo curva-R), la resistencia mecánica no es tan sensible al aumento de la carga de indentación.

Para calcular las pendientes de las rectas correspondientes a los materiales objeto de estudio, se realizaron ajustes mediante el método de mínimos cuadrados. Las pendientes obtenidas fueron 0.23, 0.24, 0.2, 0.1 y 0.11 para la 3Y-TZPE, 3Y-TZPS, 3Y-TZPS/Nb, 3Y-TZPS/Nb_{Mol} y 3Y-TZPE/Nb_{Mol}, respectivamente. Comparado con los materiales monolíticos, la pérdida de resistencia mecánica es siempre menor en el material reforzado.

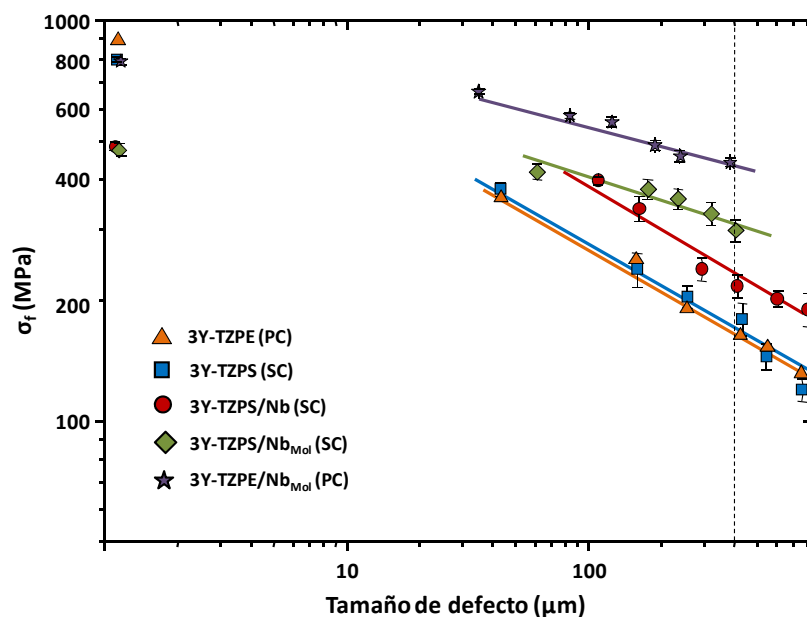


Figura 4.6. Resistencia mecánica frente al tamaño de defecto generado por la indentación para los distintos materiales.

En la figura 4.6 se muestra una representación de la resistencia mecánica frente al tamaño de defecto generado por la indentación. Aquí se puede observar como para un mismo tamaño de defecto, por ejemplo, 400 μm la resistencia del material monolítico cae hasta valores del orden de los 170 MPa, mientras que en el material reforzado 3Y-TZPS/Nb la resistencia se mantiene alrededor de los 230 MPa, para la 3Y-

TZPS/Nb_{Mol} se mantiene en 310 MPa aproximadamente y para el material de 3Y-TZPE/Nb_{Mol} el valor de la resistencia es de 430 MPa. Por tanto, los materiales con mayor tolerancia a los defectos poseen resistencias mecánicas que disminuyen de forma mucho menos acusada con la carga de indentación o con el tamaño del defecto producido, si se compara con el material monolítico de 3Y-TZP. Este comportamiento refleja la existencia de una curva-R.

4.4.3. CURVA-R

Las medidas de la resistencia mecánica frente a la carga de indentación se emplearon para desarrollar la curva-R de los distintos materiales, de acuerdo con el método del análisis del factor de intensidad de tensiones de Braun et al.[7] y que se ha descrito previamente en el capítulo 2 de la memoria. Los parámetros, ψ y χ necesarios se obtuvieron de la siguiente forma:

Para el caso del factor χ , constante dependiente de la geometría del indentador, se calculó a partir de la ecuación:

$$\chi = \xi \left(\frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \quad (4.2)$$

Siendo E el módulo elástico del material, H_v la dureza y ξ es una constante geométrica adimensional. Aunque de forma general se asume que el valor de esta constante es aproximadamente $\xi = 0.016 \pm 0.004$ [8], para un material sometido a transformación inducida por tensión, como es el caso de la circona la constante se modifica de la siguiente forma[9]:

$$\xi' = \xi \left(1 + \frac{f' \varepsilon^T (b/a)^3}{\cot \varphi} \right) \quad (4.3)$$

Donde f' es la fracción volumétrica de material transformado, ε^T es la tensión dilatacional por transformación, φ es el ángulo del indentador y a y b son las

dimensiones de la zona de transformación y de la diagonal de la indentación respectivamente.

En el caso concreto de los materiales de circona, este valor de la constante modificada ya ha sido calculado por varios autores[10] siendo $\xi' = 0.019$. Por tanto a partir de este valor y con los datos de dureza y módulo elástico de la tabla 4.2, se obtienen los valores del parámetro χ y que se reflejan en la tabla 4.3.

En el caso del parámetro ψ , se tomaron valores de la literatura previamente calculados para la circona pura [11, 12]. En el caso de los materiales reforzados con niobio se procedió de la siguiente forma:

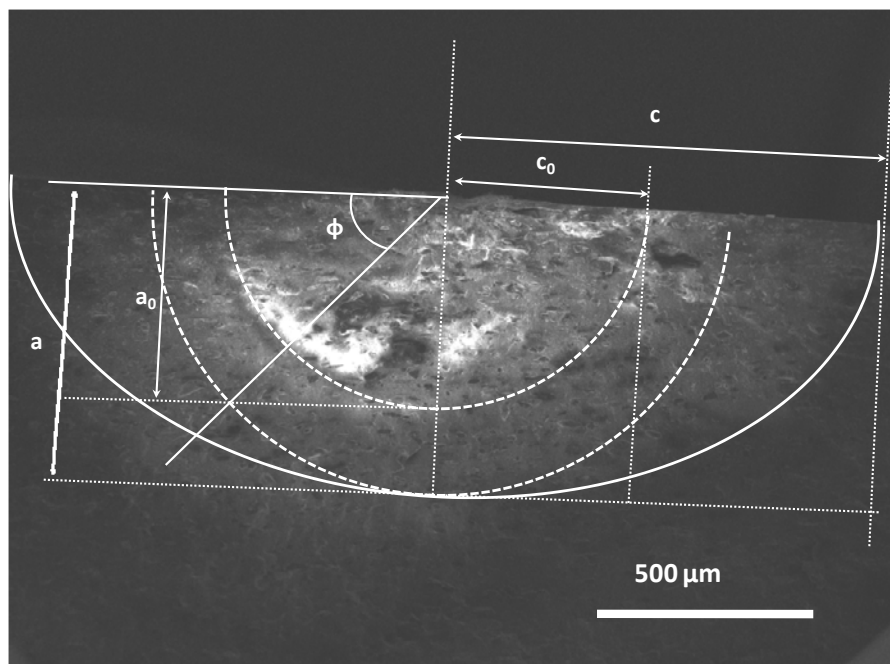


Figura 4.7. Perfil de grieta del material de 3Y-TZPE/ Nb_{Mol} .

En primer lugar, para verificar que el perfil de grieta inicial provocado por la indentación corresponde a la forma semicircular se realizó una indentación sobre una gota de acetato de plomo colocada en la superficie de cada material. Al realizar la indentación, el acetato de plomo penetra impregnando las caras de la grieta que posteriormente, después de su secado y ensayo a fractura, se puede observar mediante microscopía electrónica de barrido. En la figura 4.7 se observa un ejemplo de este proceso en el que se aprecia la forma inicial de la grieta de forma semicircular

teñida por el acetato de plomo y cómo evoluciona hasta una forma semielíptica justo antes de la rotura.

A partir del trabajo publicado por Raju et al.[13] y conociendo los valores de longitud, profundidad de grieta, ángulo paramétrico de la elipse y espesor de la muestra, $2c$, a , ϕ y t respectivamente, se obtienen los valores de ψ para los distintos materiales (Véase tabla del anexo II).

A la hora de calcular los distintos puntos de la curva-R mediante este método se debería tener en cuenta que el valor de a/c varía ya que, en primer lugar la forma de la grieta es semicircular y posteriormente, evoluciona a semielíptica, aumentando de tamaño hasta su rotura. Esto provocaría la realización de un cálculo, en cada punto, del valor del parámetro ψ , sin embargo los autores que emplean este método consideran una variación aproximadamente constante del valor de a/c , a medida que se desarrolla la semielipse[14] y por tanto, solo utilizan un valor del parámetro ψ durante todo el ensayo. Dransmann et al.[11] y Basu et al. [15] establecen para la circona estabilizada con itria, una variación de ψ que se sitúa entre el 10 % y el 15 % durante la propagación estable de la grieta, asumiendo que la intensidad de tensiones es constante a lo largo de todo el contorno de la misma. Por otro lado, Chevalier[16] realizó un estudio acerca de la variación del parámetro ψ en función del ángulo paramétrico, ϕ , de la elipse para la circona estabilizada con itria, observando que la variación de ψ en todo el rango de ángulos, desde la superficie, ($\phi = 0^\circ$), hasta el punto más profundo de la grieta, ($\phi = 90^\circ$), no era mayor del 10% y que puede considerarse, por tanto, dentro del error. En el caso de la figura 4.7, $\phi = 45^\circ$.

Por lo tanto, los valores que se utilizarán para el cálculo de ψ serán los obtenidos en el momento de la rotura y se considerarán constantes para todo el rango de crecimiento de grieta. Los valores de los parámetros geométricos resultantes se encuentran recogidos en la tabla 4.3.

Material	χ	ψ
3Y-TZPS	0.08	1.025
3Y-TZPE	0.08	1.025
3Y-TZPS/Nb	0.1	1.025
3Y-TZPS/Nb _{Mol}	0.1	1.025
3Y-TZPE/Nb _{Mol}	0.1	1.025

Tabla 4.3. Parámetros geométricos de los distintos materiales de circona y niobio.

Las curvas-R resultantes para los distintos materiales se representan en la figura 4.8.

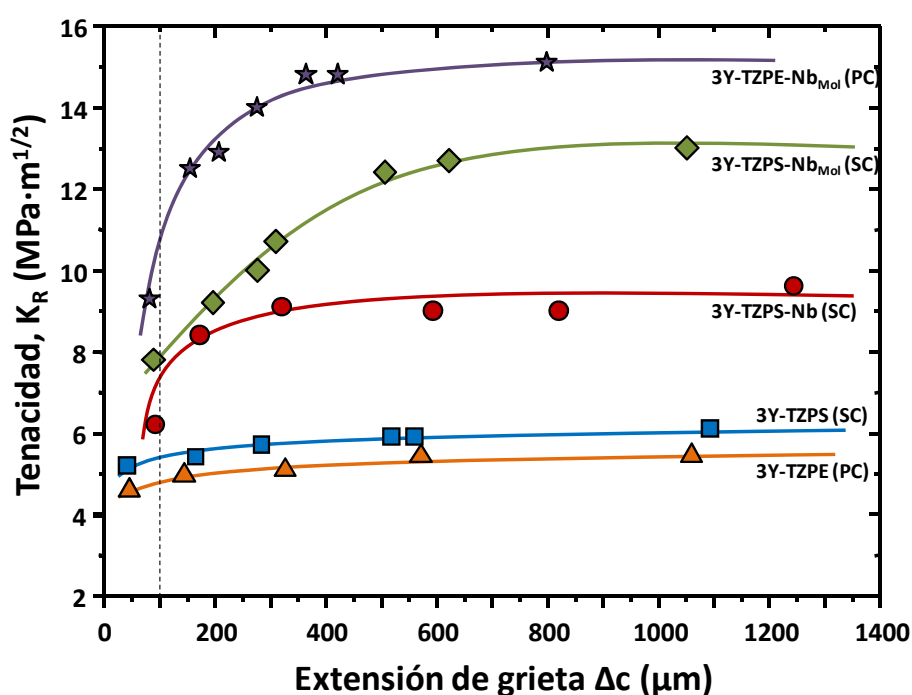


Figura 4.8. Comparación de las curvas-R de los distintos materiales de 3Y-TZP y niobio.

En esta figura se observa en primer lugar como las curvas-R de los materiales monolíticos solo aumentan en la región de grieta corta, lo que se debe a que en ellos solo actúa el mecanismo de reforzamiento por transformación. Sin embargo se puede ver que en el caso de la circona 3Y-TZPS este mecanismo es más efectivo alcanzando

valores próximos a $6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, mientras que para la 3Y-TZPE se llega hasta aproximadamente $5.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Por otro lado se muestra como la tenacidad en la región de grieta corta ($<100 \text{ }\mu\text{m}$) del compuesto 3Y-TZPS/Nb es un poco mayor que la del material monolítico. Esto puede ser debido a un aumento de la transformabilidad de la zircona en material compuesto como se analizará más adelante. Las partículas dúctiles que quedan en el plano posterior de la punta a la grieta no interfieren en la tenacidad inicial del material, ya que las grietas generadas por la indentación son tan cortas que no llegan a alcanzar estas partículas y por lo tanto no se produce el reforzamiento por ligamentos resistentes. Por consiguiente, tanto el inicio como la propagación de la grieta en la zona de grieta corta, dependen únicamente de los efectos del factor de intensidad de tensiones aplicado y de la zona de transformación. En el caso del compuesto 3Y-TZPS-Nb, para tamaños de grieta mayores de $100 \text{ }\mu\text{m}$, la curva-R aumenta, y el factor de intensidad de tensiones requerido para que se produzca el crecimiento estable de grieta crece rápidamente hasta un valor de estado estacionario de aproximadamente $9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, el cual se produce para una extensión de grieta aproximada de $400 \text{ }\mu\text{m}$. Esto pone de manifiesto que el comportamiento de tipo curva-R está asociado con las interacciones existentes entre la grieta y las partículas de niobio que hacen de ligamentos resistentes uniendo las caras de la grieta.

En el compuesto 3Y-TZPS/Nb_{Mol} se observa un valor inicial de tenacidad mayor (aproximadamente $7.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), si se compara con los materiales de 3Y-TZPS y 3Y-TZPS/Nb. Este incremento de la tenacidad inicial, se atribuye al incremento de la fracción volumétrica de partículas de zircona transformadas, la cual puede ser debida a las interacciones presentes entre el mecanismo de reforzamiento por transformación y el de ligamentos resistentes. Durante el primer tramo de propagación de grieta, la curva aumenta de forma pronunciada hasta que se produce una transición gradual hacia un estado estacionario que se corresponde con un valor aproximado de tenacidad de $13 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. El marcado comportamiento de tipo curva-R de este material se encuentra asociado a las interacciones entre la grieta y las partículas

metálicas dúctiles y planas de niobio y por otro lado, a la transformación de fase inducida por la grieta.

En el caso del material de 3Y-TZPE/Nb_{Mol} el valor inicial de tenacidad resultó ser de aproximadamente $8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ que se aproxima bastante al valor del material sinterizado de forma convencional (3Y-TZPS/Nb_{Mol}). Sin embargo, en este caso el crecimiento estable de grieta se produce hasta alcanzar tenacidades del orden de $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, duplicando casi el valor inicial. Los mecanismos de reforzamiento y las interacciones presenten entre ellos son los mismos que se producen en el material sinterizado de forma convencional, sin embargo existe una notable diferencia entre el valor de tenacidad alcanzado en el material sinterizado de esta forma (3Y-TZPS/Nb_{Mol}) y el sinterizado mediante prensado en caliente (3Y-TZPE/Nb_{Mol}). Este resultado se explica fácilmente si se tiene en cuenta que en el caso del material sinterizado por prensado en caliente las partículas metálicas se encuentran orientadas de forma perpendicular a la dirección del prensado como se advirtió en la figura 4.3.C. De esta forma, la grieta al propagarse se encuentra con las partículas metálicas por su cara más ancha, haciendo más eficaz la disminución de la velocidad de propagación de la misma.

4.4.4. INTERACCIONES GRIETA-MICROESTRUCTURA

Las interacciones entre la grieta y las partículas fueron estudiadas a partir de indentaciones Vickers realizadas con una carga de 490 N en las caras pulidas de las muestras. En el caso de la muestra sinterizada por prensado en caliente, la indentación se realizó en la cara perpendicular a la dirección de prensado. Las micrografías de microscopio electrónico de barrido (figura 4.9) muestran la presencia de los mecanismos de reforzamiento por ligamentos resistentes, provocado por los granos de niobio. Es importante mencionar que el mecanismo de reforzamiento observado, varía en función de la morfología de las partículas. Mientras que en caso del material de 3Y-TZPS/Nb, las partículas redondeadas de niobio muestran una marcada tendencia a la fractura transgranular (figura 4.9.A), en los materiales de 3Y-TZPS/Nb_{Mol} y 3Y-TZPE/Nb_{Mol}, se observan caminos de grieta mas tortuosos a la vez que se produce

punteo y deflexión de grieta (figura 4.9.B y 4.9.C). Por lo tanto, el mecanismo de puenteo dúctil de la grieta está presente únicamente en los materiales con partículas molidas de metal ya que, los granos finos de niobio molido son más flexibles que los no molidos, y por tanto más propensos a deformarse plásticamente. Por el contrario, los granos gruesos de niobio no molido actúan como puentes que se deforman de manera elástica que se terminan rompiendo durante la propagación de la grieta.

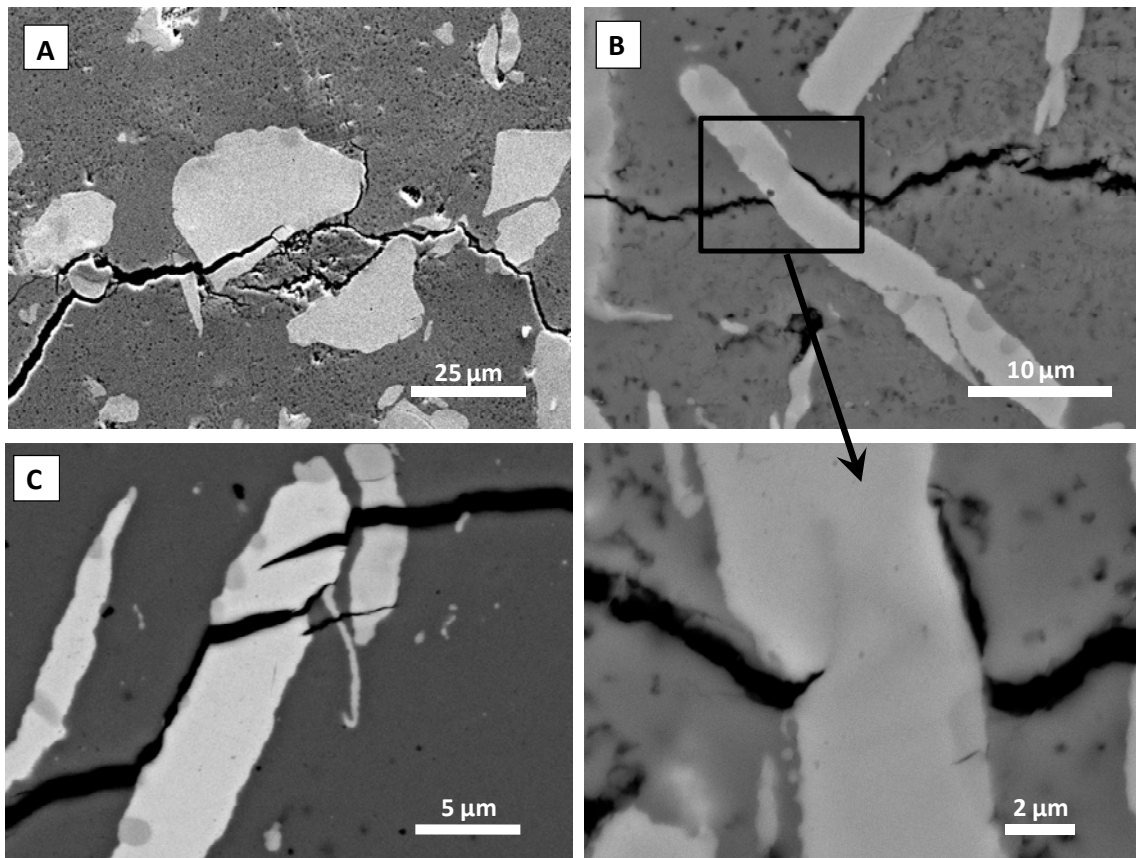


Figura 4.9. Micrografías de microscopio electrónico de barrido de las grietas provocadas por indentación en los distintos materiales: (A) 3Y-TZPS/Nb, (B) 3Y-TZPS/Nb_{Mol} y (C) 3Y-TZPE/Nb_{Mol}.

Los mecanismos de fractura observados en las superficies de fractura de los distintos materiales compuestos, se pueden observar en las micrografías de microscopio electrónico de barrido de la figura 4.10.

La fractura de los granos de niobio en el compuesto 3Y-TZPS/Nb se produce predominantemente por fractura frágil transgranular como se muestra en la figura

4.10.A y no se observa descohesión en la interfase metal-cerámica. En los compuestos 3Y-TZPS/ Nb_{Mol} y 3Y-TZPE/ Nb_{Mol} , la fractura de las partículas metálicas se produce predominantemente tras su deformación plástica (figura 4.10.B y 4.10.C). En estos casos, se observan superficies de fractura que presentan huecos y montículos en las regiones donde se ha producido deflexión de grieta provocada por los granos de niobio. También se observa cierta descohesión entre las partículas metálicas y la matriz, provocada por la relajación de las tensiones de compresión a las que se encontraban sometidas las partículas metálicas[17].

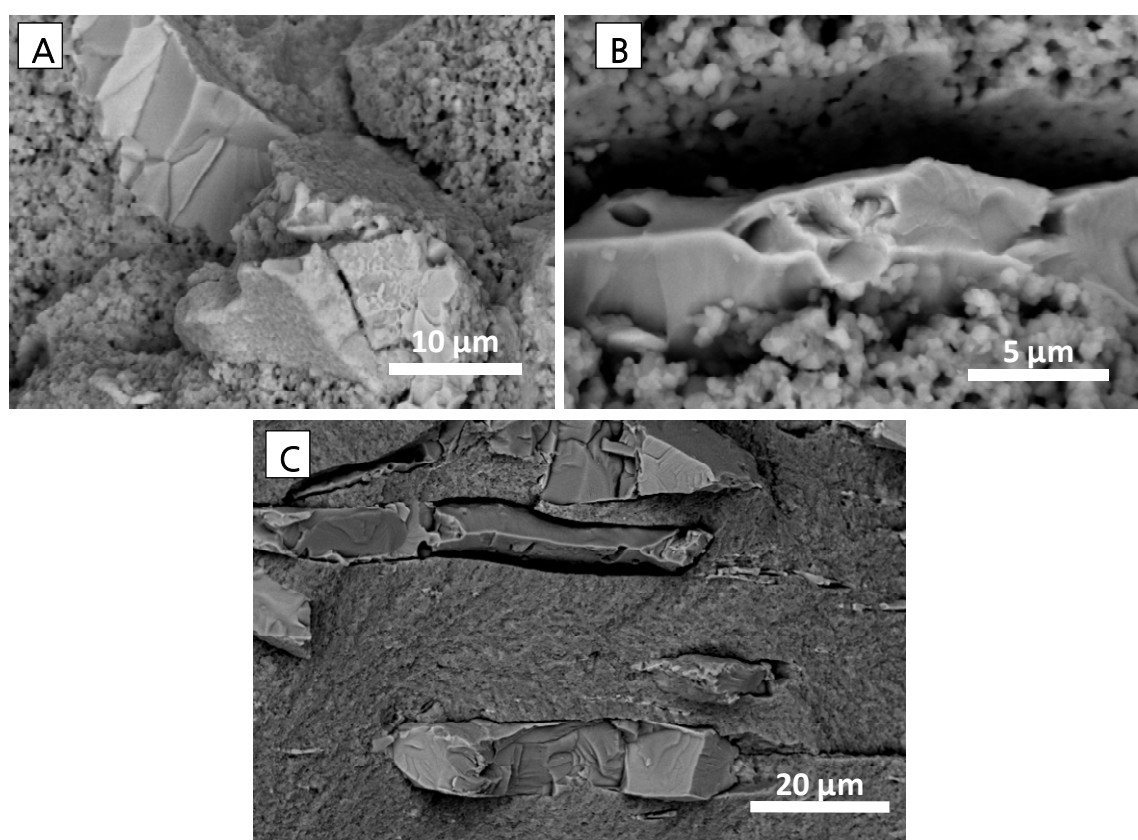


Figura 4.10. Micrografías de microscopio electrónico de barrido de las superficies de fractura de los distintos materiales: (A) 3Y-TZPS/Nb, (B) 3Y-TZPS/ Nb_{Mol} y (C) 3Y-TZPE/ Nb_{Mol} .

En el caso concreto del material 3Y-TZPE/ Nb_{Mol} que fue sinterizado mediante prensado en caliente, se observan diferentes modos de fractura en las partículas de niobio. Por un lado están las que se rompieron por deformación plástica, completa o parcial mediante estrechamiento, crecimiento de huecos internos o deformación

parcial; por otro lado están los granos de niobio que se separaron de la matriz por descohesión y fueron arrancados produciendo una baja disipación de energía (deflexión de grieta) y por último están los que se rompieron por fractura frágil. La proporción de partículas metálicas que se rompieron por cada uno de los mencionados modos de fractura fue determinada estadísticamente mediante la observación al microscopio electrónico de barrido de al menos 100 partículas de la superficie de fractura. Se observó que, aproximadamente, un 60% de las partículas metálicas sufrieron algún grado de deformación antes de su rotura, un 20% presentaron fractura frágil y el 20% restante estaban relacionadas con procesos de arranque. Esta observación sugiere que el mecanismo de reforzamiento predominante en el material compuesto 3Y-TZPE/Nb_{Mol} es el puenteo de grieta, el cual es producido por los granos metálicos elongados. En la figura 4.9.C también se puede apreciar que los granos con una mayor relación de aspecto son más efectivos a la hora de provocar la deflexión de la grieta.

Desde el punto de vista físico, está claro que es necesario una cierta ductilidad del material reforzante para que se produzca la mejora en la tenacidad de los materiales de matriz cerámica frágil, sin embargo, la presencia de una fase reforzante dúctil no es suficiente para realizar una notable mejoría de la tenacidad del material. Igualmente importante es la fuerza de enlace de la interfase, ya que, por ejemplo, si la interfase es muy fuerte, el alto grado de tensiones al que se encuentra sometida puede provocar un estado de tensiones triaxiales que derivarían en la rotura frágil del reforzamiento[18] y consecuentemente, no se produciría una mejora significativa de la tenacidad. De forma opuesta, si la interfase es muy débil, la fase reforzante se separaría de la matriz y no se produciría el puenteo de la grieta[19]. A la vista de estos resultados se puede concluir que las mejoras en la tenacidad se producirían con una descohesión interfacial moderada que pueda liberar las tensiones y permita que el reforzamiento pueda deformarse mientras que mantiene el área interfacial en contacto con la matriz, permitiendo una transferencia de carga efectiva hacia las partículas reforzantes. Las partículas metálicas en la matriz tienen un comportamiento

elástico hasta que se aproxima la grieta; a medida que esta avanza, la superficie de la partícula se encuentra sometida a deformación plástica, pero la partícula en si misma permanece intacta puenteando el material, incluso después de que la grieta haya rodeado la partícula, posteriormente, el estiramiento del metal ocurre por deformación plástica, resultando, en último término, en la rotura total de la partícula. La amplia deformación plástica de las partículas reforzantes, antes de que se produzca la fractura, es en definitiva la responsable del aumento sustancial de la tenacidad. Por otro lado se produce la eliminación del Nb_2O_5 presente en la superficie de las partículas metálicas debido a que, como se explicará más adelante, éste entra en solución sólida dentro de la matriz de circonita lo que provoca una reducción del nivel de oxígeno en el niobio, aumentando así la ductilidad del metal[20].

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos mediante la observación de las interfases, por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, entre la circonita y el niobio, se utilizó el método “ab initio” para calcular el trabajo de separación de varias combinaciones de planos. Las orientaciones estudiadas de la superficie del niobio fueron la (100), ya que, según se mostró en el difractograma de la figura 3.6, es la superficie mayoritaria en las partículas deformadas y la (110) que corresponde al mayor empaquetamiento de planos en la estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo.

En la tabla 4.4 se encuentran los trabajos de separación (W_{sep}) calculados de las interfases estudiadas. Este trabajo de separación se define como la diferencia entre la energía total de la estructura del conjunto ZrO_2/Nb y la de los sistemas relajados circonita y metal aislados.

Como se puede observar en la tabla 4.4, existe una gran dispersión entre los valores del trabajo de separación, que difieren en más de un orden de magnitud. Para una superficie fija de niobio, el trabajo de separación depende de la orientación de la circonita. Las interfases formadas por superficies polares presentan los valores más altos. Debido a que la formación de superficies polares requiere la rotura de enlaces

iónicos fuertes, los nuevos enlaces formados con el metal en la interfase estabilizan las superficies oxídicas polares que son altamente reactivas, lo que resulta en interfases fuertemente adheridas[21].

Interfase ZrO_2/Nb	W_{sep} (J/m ²)	$d_{\text{Nb-O}}$ (Å)	$d_{\text{Nb-Zr}}$ (Å)
(100)-(100)	9.07	2.07	
(111)-(100)	1.84	2.23	
(110)-(100)	0.41	2.39	3.32
(100)-(110)	6.00	2.12	
(110)-(110)	2.20	2.06	2.87

Tabla 4.4. Trabajo de separación y distancias interfaciales de los enlaces Nb-O y Nb-Zr para las diferentes interfases.

El hecho de que la interfase $\text{ZrO}_2(100)/\text{Nb}(100)$, que es la que tiene el valor más elevado de trabajo de separación, sea la mayoritaria en este sistema como se puede observar en la micrografía de microscopio electrónico de transmisión de la figura 3.8, garantiza la presencia de enlaces fuertes entre las intercaras del compuesto ZrO_2/Nb . Además, como se mencionó anteriormente, la interfase $\text{ZrO}_2(110)/\text{Nb}(110)$ que también se muestra en la figura 4.4, posee caras facetadas para acomodar las diferencias entre las redes, y de este modo, hay planos de $\text{ZrO}_2(100)$ y $\text{Nb}(100)$ fuertemente unidos entre las superficies de $\text{ZrO}_2(110)$ y $\text{Nb}(110)$ enlazadas de forma más débil. Por lo tanto, los resultados del estudio teórico confirman la existencia de enlaces fuertes y moderados en las interfases niobio-circona del material compuesto. Además, la interfase $\text{ZrO}_2(110)-\text{Nb}(110)$ es la más estable termodinámicamente de todas las calculadas, lo que explica su presencia en el material compuesto, a pesar de la preferencia que presentan las partículas metálicas para mostrar la superficie (100) al deformarse plásticamente.

La figura 4.11 muestra los difractogramas de rayos X realizados sobre las superficies de fractura y pulidas de los materiales 3Y-TZPS y 3Y-TZPS/ Nb_{Mol} . Aquí se puede observar como en el caso del material monolítico 3Y-TZPS solo un 4% de circonita tetragonal presente transformó a la simetría monoclinica, mientras que en el caso de

los materiales de 3Y-TZPS/Nb y 3Y-TZPS/Nb_{Mol} la cantidad de circona transformada fue del 21% y 54% respectivamente. Parece, por tanto, que el campo de tensiones generado en la punta de grieta y en los granos elongados de niobio, favorecen la transformación inducida por tensión de las partículas de circona a su fase monoclinica. Como se observó en estudios previos de sistemas sinérgicos reforzados, MoSi₂/YSZ/Nb[22], NiAl/YSZ/Mo[23], Al₂O₃/YSZ/Ni[24] y NiAl/YSZ/V[25], la medida del incremento de la fracción volumétrica de circona transformada en los alrededores de la fase metálica dúctil es un indicativo del efecto que tienen las interacciones entre el reforzamiento por transformación y el reforzamiento por puenteo de grieta.

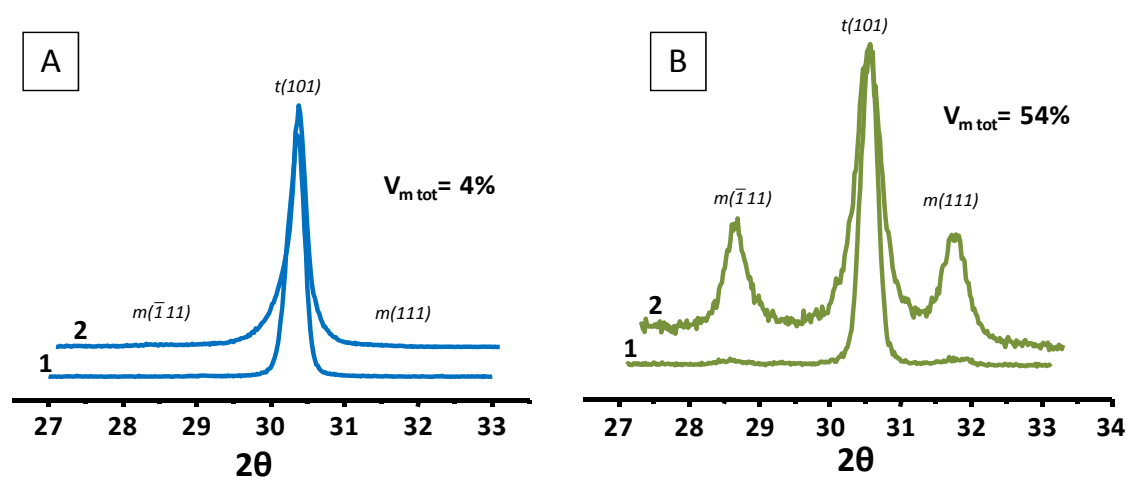


Figura 4.11. Difractogramas de rayos X de las superficies pulidas (1) y de fractura (2) de los materiales 3Y-TZPS (A) y 3Y-TZPS/Nb_{Mol} (B).

Por otro lado, los efectos de las tensiones residuales debidas a las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica entre la circona y el niobio han de tomarse también en cuenta, ya que, si bien la transformación de fase se encuentra favorecida por la tensión aplicada y la velocidad de transformación aumenta con la mencionada tensión[26], la presencia de tensiones residuales de tracción sobre los granos de circona, hace que se favorezca aun más la transformación de fase. En los materiales compuestos de circona y niobio, aparecen tensiones residuales de tracción sobre la matriz cerámica durante la fase de enfriamiento del proceso de sinterizado debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica ($\alpha_{\text{Nb}} = 7.2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y $\alpha_{\text{ZrO}_2} = 12 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Por otro lado, es importante señalar que en comparación con el compuesto 3Y-

TZPS/Nb, la descohesión entre matriz y metal de los compuestos 3Y-TZPS/Nb_{Mol} y 3Y-TZPE/Nb_{Mol} fue mucho mayor (figuras 4.9.B, 4.9.C, 4.10.B y 4.10.C). Esta descohesión que se produce cuando el crecimiento de la grieta se ve decelerado por las partículas de niobio molido, podría proporcionar un reforzamiento adicional al material, ya que los campos de tensiones en la punta de la grieta asociados con las grietas de descohesión, pueden inducir una transformación de fase adicional en las partículas de zircona resultando en mayores niveles de reforzamiento por transformación en los materiales con niobio molido. Este material adicional transformado proporciona un nivel de reforzamiento añadido que hace que el reforzamiento total sea mayor que la suma del proporcionado de forma individual por los mecanismos de transformación y puenteo de grieta.

El incremento de la tenacidad inicial y la resistencia a la propagación de la grieta en la región de grieta corta (< 100 μm) de estos materiales, se debe indudablemente, al aumento de la zona de transformación que se da sobre todo en los materiales con niobio molido y que hace que la fase tetragonal sea mucho mas transformable que en el caso del material monolítico. Este aumento de la zona de transformación que si se observa en materiales de zircona reforzados con magnesia (Mg-PSZ) o con ceria (Ce-TZP), raramente se observa en los materiales monolíticos de zircona reforzada con itria, más allá de la punta de la grieta.

Otro factor importante a tener en cuenta en estos materiales es la cantidad de óxido de niobio (Nb_2O_5) que entra en solución sólida dentro de la matriz. En un principio Kim et al.[27] observaron como una concentración superior al 1.5 % molar en la 3Y-TZP, que corresponde a un valor de tetragonalidad (c/a) de 1.020, produce la desestabilización de la zircona provocando la transformación espontánea a monoclinica. Cuanto mayor es la cantidad de niobio en solución sólida, la tetragonalidad aumenta y la fase tetragonal se hace más transformable. Por lo tanto, es crítico mantener la concentración de Nb_2O_5 por debajo de este valor, pero próximo al mismo, para obtener una elevada transformabilidad que aumente la transformación

bajo tensión y que al mismo tiempo reduzca la cinética de degradación debido a la eliminación de las vacantes.

Mediante difracción de Rayos X se midieron los parámetros de red de los distintos materiales para evaluar la variación de la tetragonalidad en los materiales debida a la incorporación de niobio.

La variación de los parámetros de red de la circona tetragonal a y c debida a la incorporación de niobio se realizó mediante difracción de rayos X con un difractómetro Philips X'Pert dotado de un monocromador de luz incidente de Ge (111) del tipo Johansson simétrico que utiliza la radiación del Cu $K\alpha_1$ ($\lambda=1.5405981$ Å). Los barridos se realizaron en el rango 2θ de 29° a 86° , a una velocidad de $0.05^\circ/\text{min}$ y un paso de 0.01° . A partir de los difractogramas obtenidos y mediante un ajuste por mínimos cuadrados se obtuvieron los valores finales de los parámetros. La tetragonalidad se definió como el coeficiente entre los parámetros de red, (c/a) . Los resultados obtenidos se reflejan en la tabla 4.5.

Material	c	a	c/a
3Y-TZPE (PC)	5.1767	5.0999	1.014
3Y-TZPE/Nb _{Mol} (PC)	5.1828	5.0998	1.016
3Y-TZPS (SC)	5.1775	5.0963	1.016
3Y-TZPS/Nb (SC)	5.1829	5.0964	1.017

Tabla 4.5. Parámetros de red y tetragonalidad de los diferentes materiales de circona y niobio donde SC corresponde a sinterización convencional y PC a prensado en caliente.

Se observa, como era de esperar, que los valores de tetragonalidad aumentan al introducirse el niobio en la matriz, indicando una mayor transformabilidad y como se mantienen por debajo del límite establecido de 1.020.

Para evaluar la cantidad de Nb₂O₅ presente en el polvo de niobio de partida se realizó un análisis de la superficie de las partículas metálicas no molidas y molidas mediante XPS que se puede apreciar en la figuras 3.7 y 3.8 respectivamente. Como se

mencionó anteriormente las partículas de niobio molidas y no molidas estaban recubiertas por una capa de Nb_2O_5 de aproximadamente 3 nm de espesor. Realizando la aproximación a partículas esféricas de diámetro 35 μm para el caso del niobio no molido y de cilindros de diámetro 41 μm y espesor de 3 μm para las partículas molidas, se puede realizar una estimación de la superficie específica de ambas morfologías, la cual resulta ser de 20 m^2/kg para las partículas no molidas y de 90 m^2/kg para las molidas. De esta forma, conocido el espesor de la capa de óxido es inmediato calcular la cantidad y la concentración de óxido de niobio que entra en la circona, asumiendo que todo este óxido entra en solución sólida dentro de la matriz cerámica. En el caso de las partículas no molidas resultó ser 0.0045 % molar de Nb_2O_5 y en el caso de las molidas 0.02% molar de Nb_2O_5 . Resulta evidente, a la vista de los resultados, que la morfología de las partículas metálicas se encuentra íntimamente relacionado con la cantidad de óxido de niobio que acompaña a las mismas. Al realizar el proceso de molienda, la superficie específica de estas partículas aumenta casi 5 veces su valor inicial, lo que supone un aumento sustancial de la cantidad de óxido que las recubre.

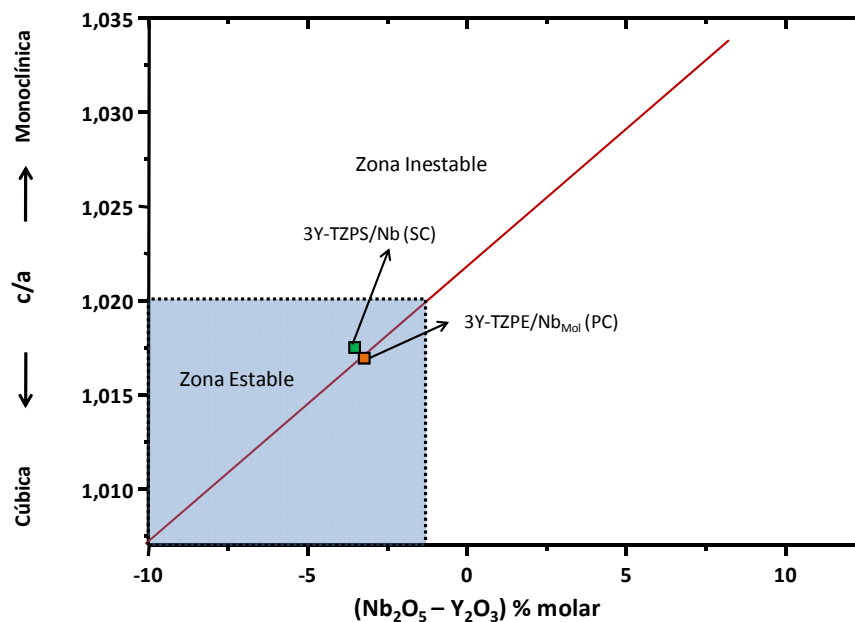


Figura 4.12. Representación de la zona de solución sólida estable e inestable para la circona, en función de la tetragonalidad y las concentraciones molares de Nb_2O_5 e Y_2O_3 .

En el trabajo de Almeida et al.[28] se representan gráficamente las zonas de solución sólida estable e inestable de la circona para diferentes concentraciones en % molar de Nb₂O₅ e Y₂O₃. En la figura 4.12 se encuentra representada esta gráfica con los puntos correspondientes a los materiales 3Y-TZPS/Nb y 3Y-TZPE/Nb_{Mol}.

Como se puede observar, ambos compuestos se encuentran dentro de la zona estable, pero próximos a la zona de inestabilidad, lo que proporciona a los materiales finales una mayor transformabilidad debido al aumento de la tetragonalidad con respecto a los materiales sin Nb, a la vez que presentan una mejor resistencia a la degradación debido a la eliminación de vacantes por parte del Nb⁵⁺ como se desarrollará más adelante.

4.5. ANALISIS CUANTITATIVO DEL REFORZAMIENTO

Siguiendo el principio de superposición lineal y los análisis de Budiansky, McMeeking y Amazigo, desarrollados en el Anexo I, se pueden calcular los distintos términos de reforzamiento, K_0 (tenacidad inicial), ΔK_T (reforzamiento por transformación de fase), ΔK_b (reforzamiento por puenteo de grieta) y ΔK_{sy} (reforzamiento por interacciones sinérgicas entre mecanismos). De esta forma se tiene:

$$K_{Th} = K_{LS} + \Delta K_{sy} \quad (4.4)$$

Siendo

$$K_{LS} = K_0 + \Delta K_T + \Delta K_b \quad (4.5)$$

Como se vio en el apartado anterior, el incremento de la transformabilidad de la circona de los materiales compuestos produce un mayor efecto de apantallamiento de la punta de grieta, lo que provoca que la tenacidad inicial del material compuesto sea notablemente mayor que la correspondiente del material monolítico. En nuestro caso, los valores obtenidos de forma experimental fueron: K_0 (3Y-TZPS) = 5.0 MPa·m^{1/2},

K_0 (3Y-TZPS/Nb) = 6.0 MPa·m^{1/2}, K_0 (3Y-TZPS/Nb_{Mol}) = 7.5 MPa·m^{1/2} y K_0 (3Y-TZPE/Nb_{Mol}) = 9.5 MPa·m^{1/2} (figura 4.8).

Para el cálculo del término de reforzamiento por puenteo de grieta (ΔK_b) se ha tenido en cuenta la fracción volumétrica de partículas dúctiles ($V_f = 0.2$), el límite elástico de estas partículas ($\sigma_y = 120$ MPa)[1] y la longitud de puenteo, L que se obtuvo de forma experimental a partir de la curva-R de cada material y resultó ser de 350 μm para el material de 3Y-TZPS/Nb, de 620 μm para el de 3Y-TZPS/Nb_{Mol} y de 700 μm para el de 3Y-TZPE/Nb_{Mol}, aproximadamente.

Para el término de reforzamiento por transformación (ΔK_T) se han utilizado los valores del módulo de Young (E_c) obtenidos de forma experimental que se encuentran reflejados en la tabla 4.2, el incremento de volumen por transformación ($\epsilon^T = 4\%$), el coeficiente de Poisson, ν , obtenido a partir de la regla de las mezclas y la altura de la zona de transformación, h , obtenida a partir de la ecuación A1.4 donde f y X han sido determinados de forma experimental mediante difracción de rayos X. θ es el ángulo de difracción ($= 15^\circ$) y μ es el coeficiente de absorción lineal del material que tiene un valor de 652.2 cm⁻¹ para el caso de la 3Y-TZP[29].

El término de reforzamiento sinérgico ΔK_{sy} se obtuvo a partir del parámetro de acoplamiento, ρ , el coeficiente de reforzamiento por transformación, λ_T y el coeficiente de reforzamiento por puenteo modificado, Λ_p , teniendo en cuenta que σ_p es la resistencia de las partículas metálicas (120 MPa para el niobio) y σ_m^c es la tensión media en la zona de transformación (≈ 500 MPa).

En la tabla 4.6 se muestra el parámetro de acoplamiento, ρ , el coeficiente de reforzamiento por transformación, λ_T y el coeficiente de reforzamiento por puenteo modificado, Λ_p , así como los valores Λ_{max} y Λ_{min} obtenidos para los distintos materiales.

Material	ρ	λ_T	Λ_p	Λ_{\max}	Λ_{\min}
3Y-TZPS	0	0	0	0	0
3Y-TZPS/Nb	0.0624	1.105	1.409	1.557	1.486
3Y-TZPS/Nb_{Mol}	0.0624	1.151	1.402	1.614	1.514
3Y-TZPE/Nb_{Mol}	0.0624	1.124	1.373	2.019	1.465

Tabla 4.6. Parámetros para el cálculo del reforzamiento sinérgico de los distintos materiales de circona y niobio.

En la tabla 4.7 se reflejan los resultados obtenidos para todas las contribuciones de los diferentes términos de reforzamiento de todos los materiales, así como el resultado medido experimentalmente, K_{ss} .

Material	K_0	ΔK_T	ΔK_b	ΔK_{sy}	K_{LS}	K_{Th}	K_{ss}
3Y-TZPS	5.0	0.3	0	0	5.3	5.3	5.6
3Y-TZPS/Nb	5.5	0.58	1.43	1.52	4.49	9.03	9.0
3Y-TZPS/Nb_{Mol}	7.5	1.13	1.91	1.58	10.55	12.12	12.6
3Y-TZPE/Nb_{Mol}	9.5	1.20	2.18	2.00	12.88	14.88	15.0

Tabla 4.7. Contribuciones al reforzamiento y valores totales obtenidos en los diferentes materiales de alúmina, circona y niobio.

Como se puede observar, los valores de estado estacionario, K_{ss} , obtenidos de forma experimental son siempre mayores que los obtenidos mediante el método de superposición lineal K_{LS} . Este hecho pone de manifiesto la existencia de un reforzamiento adicional que corresponde a la interacción sinérgica de los distintos mecanismos de reforzamiento presentes. Si se tienen en cuenta los valores calculados del término sinérgico, ΔK_{sy} , los valores obtenidos del reforzamiento teórico, K_{Th} , se ajustan de manera satisfactoria a los valores experimentales, K_{ss} .

4.6. PROPIEDADES DE LA INTERFASE MATRIZ-METAL

La interfase metal-cerámica, en este caso, muestra claramente la presencia de descohesión parcial a lo largo de la superficie de fractura asociada al estrechamiento y fractura dúctil de las partículas de niobio molido. Esto sugiere que la interfase del material compuesto mediante este procesamiento posee unas propiedades óptimas interfaciales. Las zonas de rotura frágil transgranular observadas en los granos metálicos que no sufrieron descohesión en la figura 4.10.C, se atribuyen a las altas tensiones triaxiales inducidas en esas zonas. La descohesión de las interfases metal-cerámica pone de manifiesto la existencia del mecanismo de reforzamiento por enroscamiento de la punta de grieta[30].

A partir de los resultados de los difractogramas de rayos X, se puede concluir que los planos {100} de la red del niobio son mayoritarios a la hora de enlazar con la matriz cerámica. Como se explicó anteriormente, los resultados de los cálculos indican que la interfase $\text{ZrO}_2(100)\text{-Nb}(100)$ tiene un trabajo de separación de 9.07 J/m^2 , este valor se encuentra dentro del rango considerado como de alta adherencia interfacial, como ocurre por ejemplo en el caso del $\text{Nb}(111)$ y la $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ en donde el trabajo de separación es de 9.8 J/m^2 [31]. Por el contrario, las interfases $\text{ZrO}_2(111)\text{-Nb}(100)$ y $\text{ZrO}_2(110)\text{-Nb}(100)$ presentan trabajos de separación de 1.84 J/m^2 y 0.41 J/m^2 respectivamente. La combinación de interfases fuertes y débiles hace posible que en el material tengan lugar tanto la descohesión como la deformación plástica de las partículas metálicas que produce el reforzamiento por puenteo. El rango de fuerzas interfaciales en las fronteras de grano es muy estrecho a la hora de conseguir un reforzamiento óptimo, de hecho si el valor de la fuerza de unión en los bordes de grano es menor que el valor óptimo, la curva-R crece de forma más lenta y el valor final de tenacidad es menor. Si el valor de la fuerza de unión en los bordes de grano es mayor que el valor óptimo, la fractura tiende a ser transgranular y no se produce el puenteo de grieta.

Las diferencias entre los valores finales de tenacidad alcanzados en los materiales de 3Y-TZPS/Nb_{Mol} (12 MPa·m^{1/2}), con una distribución aleatoria de las partículas de niobio y el de 3Y-TZPE/Nb_{Mol} (15 MPa·m^{1/2}), con una distribución de partículas metálicas orientadas, refleja la importancia de las intercaras entre las diferentes fases. En el material de 3Y-TZPE/Nb_{Mol}, las partículas se encuentran orientadas debido a la presión aplicada durante la sinterización, mientras que en el caso del material de 3Y-TZPS/Nb_{Mol} las partículas se encuentran orientadas al azar lo que hace que se produzca mucha menos deformación plástica. Estos resultados muestran como el aumento de la relación de aspecto de las partículas, la distribución y las propiedades de la interfase metal-cerámica son factores críticos para el desarrollo de materiales compuestos tenaces de circona y niobio.

Por otro lado, como se vio anteriormente en el análisis por XPS de las partículas molidas de niobio, se encontraron partículas de óxido de circonio incrustadas en la superficie del metal que provienen del proceso de molienda que utiliza bolas de circona. Estas partículas incrustadas, durante el proceso de sinterización, difundirán hacia los huecos que se generen entre la superficie de la partícula metálica y la matriz favoreciendo de forma notable la completa unión de los granos metálicos a la matriz.

4.7. ENVEJECIMIENTO

La figura 4.13 muestra los resultados de los experimentos de envejecimiento de los distintos materiales.

Si se compara el comportamiento de las circonas 3Y-TZPS y 3Y-TZPE, se observa una evolución muy diferente en el proceso de envejecimiento. Mientras que la fracción de circona monoclinica aumenta de forma exponencial en el caso de la 3Y-TZPS llegando a valores por encima del 85% tras 25 horas de tratamiento, para la 3Y-TZPE este aumento es mucho más atenuado llegando a un valor del 55% de circona transformada después de 30 horas en autoclave.

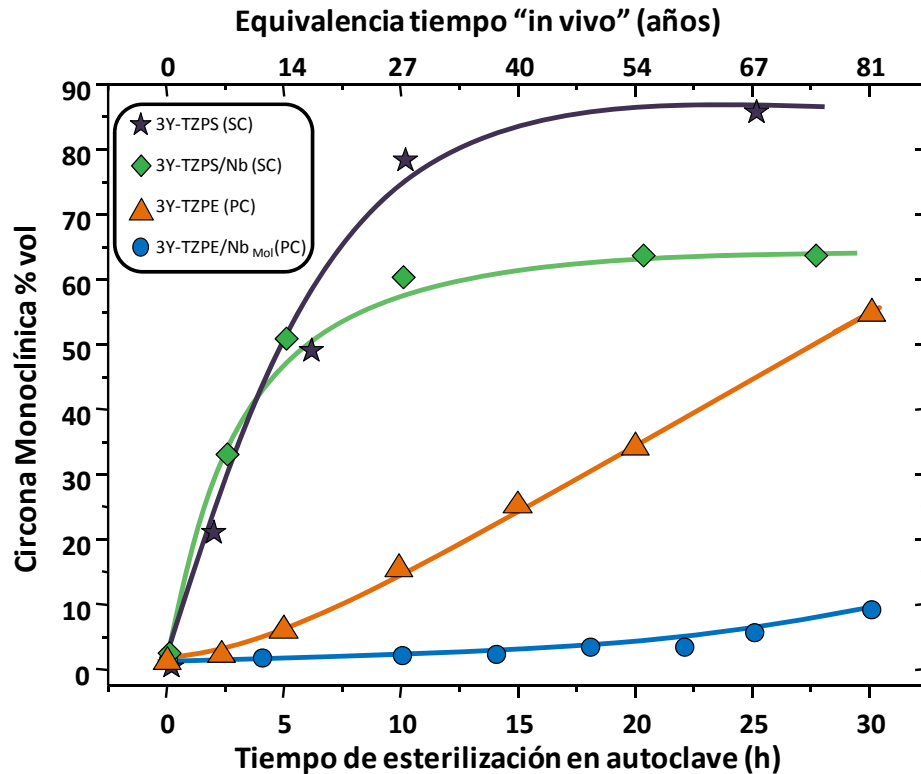


Figura 4.13. Resultados de los experimentos de envejecimiento en autoclave para los distintos materiales, donde SC corresponde a sinterización convencional y PC a prensado en caliente.

La diferencia de comportamiento se debe a las diferencias existentes en las composiciones de ambas circonas. Observando estas composiciones, destaca la diferencia en la cantidad de alúmina presente en cada polvo, que va a ser la responsable de la respuesta del material frente al envejecimiento. Como se explicó anteriormente, la presencia de vacantes aniónicas es la clave del proceso de transformación en la circona tetragonal.

Cuando los iones Y^{3+} , con un tamaño iónico de 0.1019 nm sustituyen a los iones Zr^{4+} de menor tamaño (0.084 nm) se produce una deformación en su estructura que hace que varíen los parámetros de red c y a , y una deficiencia de carga que se traduce en la formación de tensiones internas y vacantes de oxígeno. Según la química de vacantes, la sustitución de Y^{3+} por Zr^{4+} en la circona provoca la aparición de una vacante de oxígeno como se observa en la reacción:



Donde Y_{Zr}' representa un ion Y^{3+} ocupando la posición de un ion Zr^{4+} en un cristal perfecto de ZrO_2 y V_O'' representa la vacante de oxígeno. Numerosos investigadores han demostrado como la concentración de vacantes influye enormemente en la estabilidad de la circona tetragonal en los materiales de circona estabilizada con itria[32-34]. A mayor cantidad de vacantes mayor es la estabilidad de la circona tetragonal ya que hace que se liberen las tensiones provocadas por la diferencia de tamaños entre los iones Y^{3+} y Zr^{4+} y menor es su transformabilidad. La tetragonalidad, que se define como la relación c/a , disminuye cuando aumenta la concentración de itria o la cantidad de vacantes y por lo tanto se puede decir que a menor tetragonalidad mayor es la estabilidad frente a la transformación $t \rightarrow m$.

Algunos investigadores han observado como en materiales cerámicos de circona dopados con pequeñas cantidades de alúmina, se produce la segregación de ésta última en forma de solución sólida hacia los bordes de grano. La segregación de los iones Al^{3+} implica la formación de más vacantes de oxígeno en la estructura cristalina cercana a los bordes de grano debido a la descompensación de carga:



Siendo Al_{Zr}' un ión Al^{3+} ocupando una posición de un ion Zr^{4+} en un cristal perfecto de ZrO_2 y V_O'' representa la vacante de oxígeno generada. La formación de vacantes llega a ser tal que se estabiliza la fase cúbica en las fronteras de grano (figura 4.14)[35]. Suenaga et al.[36] corroboraron este hecho mediante la observación de una mayor concentración de vacantes en los bordes de grano de circona como consecuencia del carácter trivalente del aluminio.

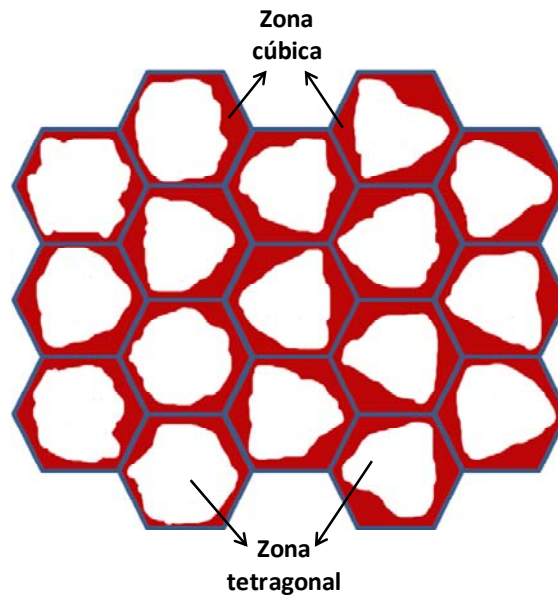


Figura 4.14. Representación esquemática de la formación de la fase cúbica en los bordes de grano de la circonita como consecuencia de las vacantes generadas por la solución sólida de Al^{3+} .

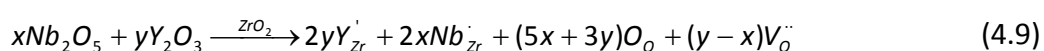
Por lo tanto, el aumento de la cantidad de alúmina en la circonita 3Y-TZPE produce un aumento del número de vacantes con respecto a la 3Y-TZPS que hace que se llegue a formar circonita cúbica. Esto produce un descenso global de la tetragonalidad si se compara con la 3Y-TZPS (tabla 4.5), dando lugar a un material más estable, lo que conlleva que la tenacidad sea más baja, pero, por otro lado, se mejora el comportamiento frente al envejecimiento. Este hecho explica los valores de tenacidad obtenidos en la tabla 4.2 y en la figura 4.8 en donde se observa que los valores de K_{IC} de la 3Y-TZPE están por debajo del valor de la 3Y-TZPS, así como en la curva-R, el valor de estado estacionario de la 3Y-TZPS es mayor que el de la 3Y-TZPE. De igual forma, los resultados de los experimentos de envejecimiento confirman la fuerte mejora del material de 3Y-TZPE frente al de 3Y-TZPS (figura 4.13).

Además de esto, Li et al[37] proponen la formación de un hidróxido de aluminio como consecuencia de la reacción de la alúmina con el agua, de la misma forma que se produce el hidróxido de itrio[38]. Sin embargo, debido a que la formación del $Y(OH)_3$ necesita presiones más altas que para la formación de $Al(OH)_3$ en los sistemas con agua[39, 40], es razonable pensar que la reacción de la alúmina con el agua se produce

antes que la del itrio con el agua bajo las mismas condiciones. Por otro lado se conoce la escasa solubilidad del $\text{Al}(\text{OH})_3$ en agua en soluciones básicas (pH 7.2 - 9.3)[41], y por la tanto este hidróxido va a proteger la matriz de circona del ataque del agua provocando una fuerte ralentización de la transformación de fase.

En el caso de los materiales reforzados con niobio se observa una mayor estabilidad frente al envejecimiento en comparación a sus respectivos materiales monolíticos. Mientras que en caso de la circona 3Y-TZPS se produce una disminución de la transformación que va del 85% a valores por debajo del 65%, en el caso de la circona 3Y-TZPE la reducción de la transformación de fase va del 30% al 10% aproximadamente. En ambos casos la incorporación del niobio produce un descenso del grado de transformación de aproximadamente un 25% en el caso de la 3Y-TZPS y de aproximadamente un 80% en el caso del compuesto con 3Y-TZPE.

Como se mencionó anteriormente, la adición del Y_2O_3 a la circona resulta en la formación de vacantes que estabilizan la fase tetragonal debido a la relajación de las tensiones provocadas por la diferencia de tamaño de los iones. Sin embargo cuando simultáneamente entra en solución sólida el Nb_2O_5 , tiene lugar la siguiente reacción:



La presencia de una solución sólida de Nb^{5+} dentro de la matriz de circona juega un papel muy importante en el proceso de envejecimiento de este tipo de materiales[42-44], ya que como se puede observar, la adición de Nb_2O_5 produce una disminución del número de vacantes debido a la compensación de carga entre el Y^{3+} y el Nb^{5+} [45]. Por otro lado, Kim et al.[43] observaron que la adición de este óxido a la circona mejoraba sensiblemente la tenacidad del material final pasando de $6.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ hasta $11.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Este hecho se atribuye a que la incorporación del Nb^{5+} provoca un ligero aumento de la inestabilidad de la red y por tanto la circona se vuelve más transformable.

En el diagrama de fases del sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ se observa que por encima de 1400 °C la solubilidad del Nb_2O_5 en la circona es de aproximadamente 19% molar[28], sin embargo cuando se añade Y_2O_3 , la solubilidad del óxido de niobio aumenta[44, 46]. Kim et al. encontraron un límite superior para concentración de Nb_2O_5 en la circona tetragonal estabilizada con itria de tal forma que no se produjese la transformación espontánea a monoclinica, sin embargo este límite depende de la cantidad de itria[27]. Por ejemplo para contenidos superiores al 5% de Y_2O_3 observaron que la circona no era transformable independientemente de la cantidad de óxido de niobio. Sin embargo, para un 3% molar de Y_2O_3 , la cantidad máxima de Nb_2O_5 para que no se produzca transformación espontánea es de 1.5 % molar. Por encima de este valor la inestabilidad generada en la red provoca la aparición de la fase monoclinica.

Como se explicó en el capítulo de introducción, el mecanismo de degradación de la circona está basado en la movilidad de los iones OH^- hacia las vacantes de oxígeno. Según se observa en la ecuación 4.9, la incorporación del óxido de niobio a la matriz de circona con itria produce una reducción del número de vacantes lo que deriva en una ralentización del proceso de degradación, como se puede observar en los resultados experimentales de la figura 4.13.

Se puede concluir por tanto, que la incorporación del óxido de niobio en la matriz de circona estabilizada con itria tiene un doble efecto. Por un lado aumenta la transformabilidad bajo tensión de la circona tetragonal provocando un aumento de la tenacidad del material, mientras que por el otro elimina vacantes de oxígeno, reduciendo así la velocidad de degradación.

4.8. DESGASTE

Para obtener una primera evaluación del comportamiento de los compuestos de circona y niobio, se realizaron experimentos de fricción y resistencia al desgaste con un tribómetro de tipo “pin-on-disk” operando en modo recíproco “pin-on-flat”, el cual

fue descrito en el capítulo 2 de técnicas y métodos experimentales. Para la evaluación del coeficiente de fricción se tomaron datos del valor máximo de éste, que corresponde con el paso del pin por el punto medio del recorrido sobre la placa de polietileno. En la figura 4.15 aparecen representados los valores del coeficiente de fricción de los diferentes materiales de circona y niobio frente a la distancia recorrida por el punzón.

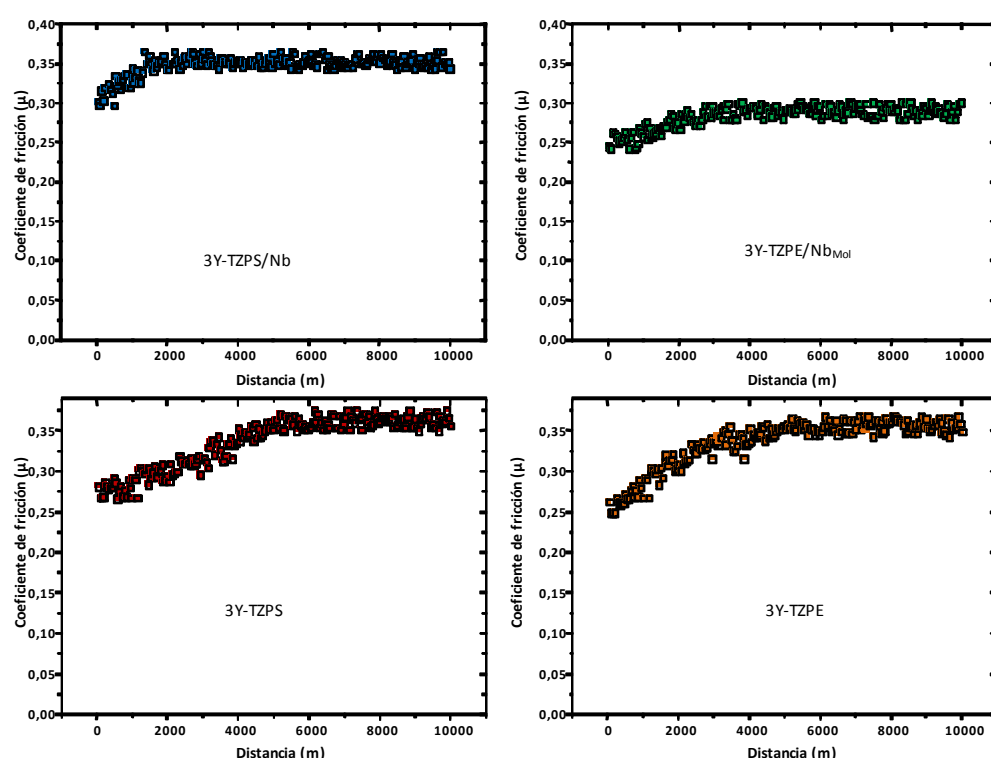


Figura 4.15. Coeficientes de fricción de los distintos materiales de circona y niobio.

De forma general, se observan dos regiones bien definidas en cada caso según aumenta la distancia recorrida. La primera de ellas corresponde al comienzo del test, donde se observa que el coeficiente de fricción es menor que en la parte final del experimento. Este comportamiento, puede ser debido a que en el periodo inicial puede producirse un pulido de las superficies de contacto, la eliminación de las asperezas superficiales más elevadas o al desgaste de capas superficiales[47]. Estos procesos dan lugar a un aumento del coeficiente de fricción hasta que alcanza un régimen estable que corresponde a la segunda región. Aquí se pueden observar

pequeñas variaciones u oscilaciones dependiendo del material investigado. En general, en todos los materiales analizados se observó una variación no superior a ± 0.03 en este intervalo. De acuerdo con la curva descrita, se ha elegido como valor de μ , el correspondiente al valor medio de la segunda región. En principio, la gran estabilidad del coeficiente de fricción registrado en esta región sugiere un mismo mecanismo de desgaste continuo, ya que los cambios en los procesos de desgaste se suelen reflejar en cambios apreciables en el coeficiente μ . En la tabla 4.8, se recogen los valores medios del coeficiente de fricción para cada sistema.

Material	Coeficiente de fricción (μ)
3Y-TZPS	0.37
3Y-TZPE	0.35
3Y-TZPS/Nb	0.36
3Y-TZPE/Nb _{Mol}	0.27

Tabla 4.8. Coeficientes de fricción de los distintos materiales de circona y niobio frente al polietileno de alto peso molecular.

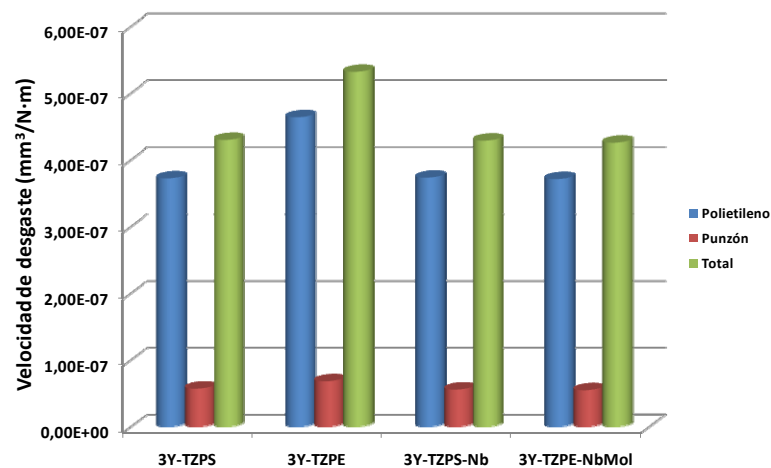


Figura 4.16. Velocidad de desgaste de los diferentes materiales de circona y niobio frente al polietileno de alto peso molecular.

Parece desprenderse de los datos del coeficiente de fricción que la presencia de niobio en el material disminuye éste coeficiente, lo que puede ser debido a un fenómeno de autolubricación promovido por el metal. Además en el caso del niobio molido el valor de este coeficiente es aun más bajo lo que puede ser debido a la mayor facilidad del metal para deformarse de forma plástica, lo que permitiría formar una mayor capa de autolubricación disminuyendo así la fricción[48].

En la figura 4.16 se representan los valores de la velocidad de desgaste del punzón, polietileno y total para cada material. Como se puede apreciar, las diferencias entre sistemas no son muy notables y se mantienen en el orden de 10^{-7} mm³/Nm, por lo tanto la incorporación del niobio apenas influye en la velocidad de desgaste del material monolítico.

Los valores de la velocidad de desgaste de los distintos sistemas se encuentran recogidos en la tabla 4.9.

Material	Velocidad de desgaste del punzón (mm ³ /Nm)	Velocidad de desgaste del PE (mm ³ /Nm)	Velocidad de desgaste total (mm ³ /Nm)
3Y-TZPS	$5.74 \cdot 10^{-8}$	$3.72 \cdot 10^{-7}$	$4.30 \cdot 10^{-7}$
3Y-TZPE	$6.80 \cdot 10^{-8}$	$4.64 \cdot 10^{-7}$	$5.32 \cdot 10^{-7}$
3Y-TZPS/Nb	$5.60 \cdot 10^{-8}$	$3.73 \cdot 10^{-7}$	$4.29 \cdot 10^{-7}$
3Y-TZPE/Nb_{Mol}	$5.51 \cdot 10^{-8}$	$3.71 \cdot 10^{-7}$	$4.26 \cdot 10^{-7}$

Tabla 4.9. Valores de las velocidades de desgaste de los diferentes materiales de circonia y niobio frente al polietileno de alto peso molecular.

Por otro lado se realizó un estudio para observar el comportamiento del desgaste tras el proceso de envejecimiento de muestras de circonia con y sin niobio. Se tomaron como materiales la 3Y-TZPS, 3Y-TZPE y 3Y-TZPE/Nb_{Mol}. Las muestras de estos materiales se envejecieron en autoclave a 131 °C y 1.7 bar de presión durante 10 horas

para el caso de la 3Y-TZPS y durante 30 horas para los otros dos materiales para simular el proceso de envejecimiento que tendrían los materiales de circona implantados en el cuerpo. Posteriormente se realizó el ensayo de desgaste con las superficies de los punzones tal y como fueron extraídas del autoclave frente al polietileno de alto peso molecular.

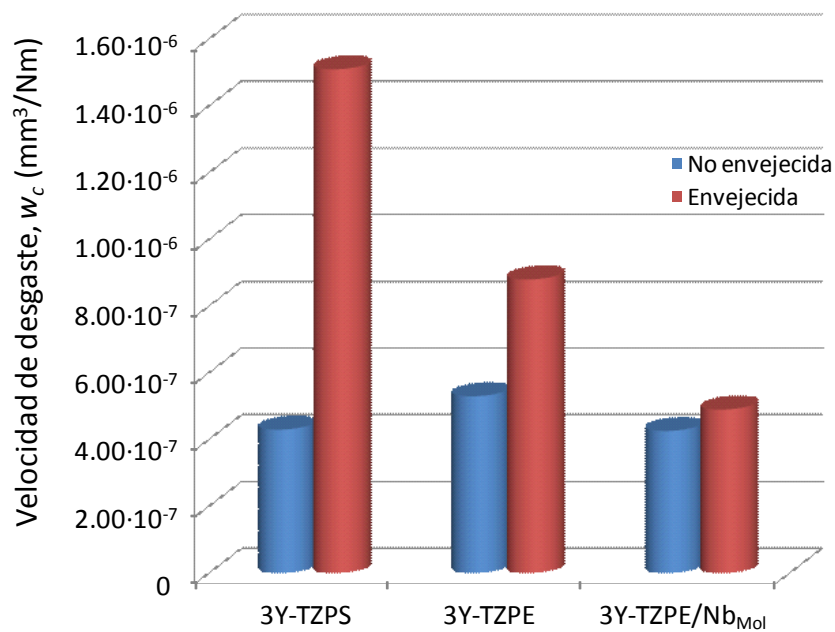


Figura 4.17. Comparación de las velocidades de desgaste del polietileno frente a los materiales de circona y niobio sin envejecer y envejecidos en autoclave 10 horas en el caso de la 3Y-TZPS y 30 horas en el caso de la 3Y-TZPE y 3Y-TZPE/Nb_{Mol}.

Los resultados de los ensayos se encuentran recogidos en la figura 4.17, donde se puede apreciar como el desgaste del polietileno frente al material monolítico 3Y-TZPS envejecido 10 horas en autoclave es sensiblemente mayor que el producido en el polietileno frente al mismo material sin envejecer. Por otro lado la velocidad de desgaste del polietileno frente al punzón de 3Y-TZPE también sufre un aumento pero mucho menos acusado teniendo en cuenta que el tiempo de envejecimiento al que fue sometido este material en el autoclave fue el triple que el de la 3Y-TZPS. Como se explicó anteriormente, la transformación martensítica de la circona lleva asociado un aumento de volumen de aproximadamente un 4%. Como consecuencia de este

proceso, en la superficie de la circona aparecen rugosidades que producen una mayor velocidad de desgaste sobre el polietileno. Este hecho ha sido observado en prótesis reales de 3Y-TZP[49]. Para el caso del material de circona con niobio el aumento de la velocidad de desgaste es prácticamente inapreciable, ya que como se explicó anteriormente, la incorporación de niobio a la matriz cerámica provoca la eliminación de vacantes de oxígeno por entrar éste en solución sólida, lo que produce una ausencia casi total de transformación. Al no producirse apenas transformación, el número de rugosidades en la superficie del material es casi nulo, lo que da lugar a una velocidad de desgaste similar incluso a la del material monolítico no envejecido.

Para corroborar este hecho se realizaron perfilometrías de las huellas provocadas en las placas de polímero en el caso de las muestras envejecidas. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.18.

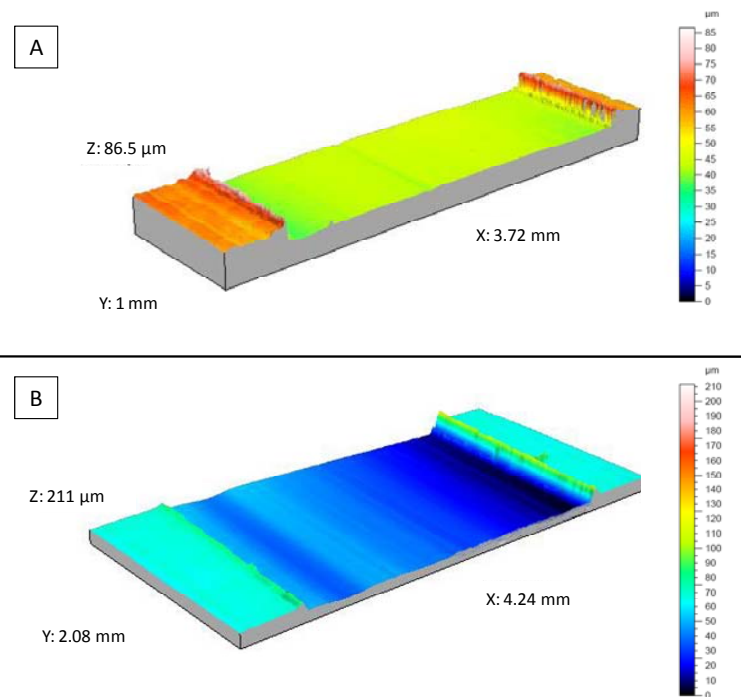


Figura 4.18. Perfilometrías de los ensayos de desgaste sobre polietileno de alto peso molecular con muestras envejecidas 30 horas en autoclave de: (A) 3Y-TZPE/NbMol y (B) 3Y-TZPE.

Como se puede apreciar la profundidad de la huella provocada en el caso de la circona monolítica envejecida 3Y-TZPE es mayor que en el caso del material con niobio. Los resultados de la medida del volumen de polímero eliminado durante el ensayo fueron de 0.0156 mm^3 por mm^2 de superficie desgastada en el caso del punzón de 3Y-TZPE/Nb_{Mol} envejecido y de 0.0375 mm^3 por mm^2 de superficie desgastada en el caso del punzón de 3Y-TZPE envejecido, lo que representa un desgaste aproximadamente 2 veces mayor con respecto al punzón con niobio. Esta proporción es la misma que se observa en la gráfica de la figura 4.17, donde el desgaste se midió por diferencia de pesada.

Por último para demostrar la presencia de protuberancias debidas a la transformación $t \rightarrow m$ de la circona, se realizaron observaciones en el microscopio electrónico de barrido de las superficies desgastadas de los polímeros, comparando los ensayos de las muestras de 3Y-TZPE envejecida y 3Y-TZPE/Nb_{Mol} envejecida. La figura 4.19 muestra las micrografías obtenidas.

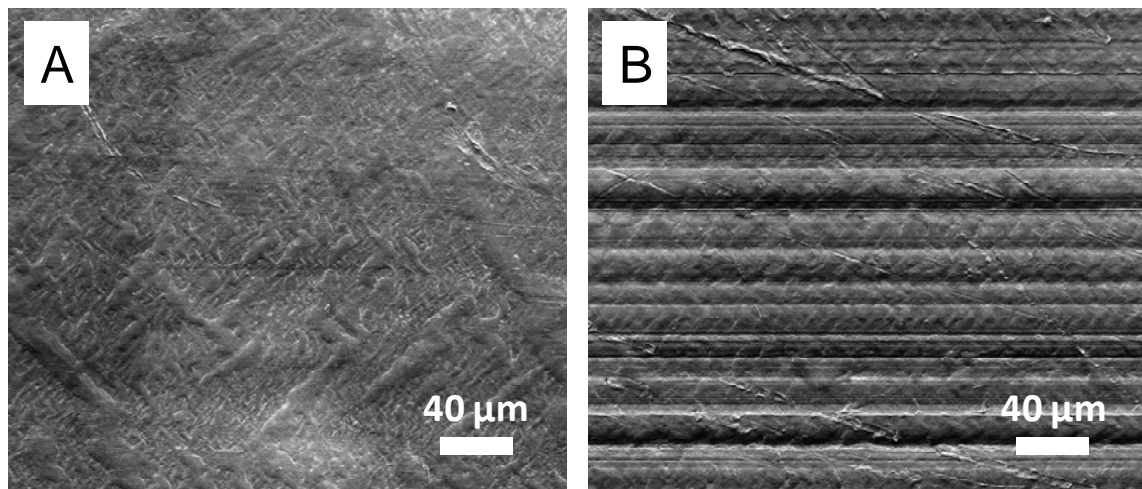


Figura 4.19. Micrografías de microscopio electrónico de barrido de las superficies desgastadas de polietileno de alto peso molecular con los punzones de: (A) 3Y-TZPE/Nb_{Mol} envejecido 30 h y (B) 3Y-TZPE envejecido 30 h.

Como se puede observar la superficie de desgaste en el polímero, realizada con el punzón de 3Y-TZPE envejecido, presenta un rayado mucho más acusado que cuando se utiliza el punzón de 3Y-TZPE/Nb_{Mol}, como consecuencia de la aparición de relieves

debidos a la transformación de fase de la circona. Estos resultados están en concordancia con los experimentos de envejecimiento acelerado llevados a cabo en estos materiales. Después de 30 horas de envejecimiento, la fracción de circona transformada en el caso de la 3Y-TZPE era del orden del 55 % mientras que para ese mismo tiempo en el material de 3Y-TZPE/Nb_{Mol} la transformación era tan solo del 5 % aproximadamente (figura 4.13). Es evidente que el número de relieves generados por la transformación de la circona es mucho más acusado en el caso de la 3Y-TZPE y por este motivo aparece un mayor rayado en la superficie de desgaste.

BIBLIOGRAFÍA

1. Smithells, C.S., *Metals Reference Book*. Vol. 3. 1967, London, UK: Butterworths.
2. Fullman, R.L., *Measurement of approximately cylindrical particles in opaque samples*. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1953. **197**(9): p. 1267-1268.
3. Asundi, M.K., et al., *Journal of Alloy Phase Diagrams*, 1986. **2**: p. 141.
4. Bartolome, J.F., et al., *Synergistic toughening mechanism in 3Y-TZP/Nb composites*. *Acta Materialia*, 2007. **55**(17): p. 5924-5933.
5. Kobayakov, V.P. and V.I. Ponomarev, *Specific features of oxygen dissolution in refractory metals in gas-phase deposition*. *Crystallography Reports*, 2002. **47**(1): p. 106-110.
6. Evans, A.G. and M. Ruhle, *Microstructure and fracture resistance of metal-ceramic interfaces*. *Materials interfaces. Atomic-level structure and properties.*, ed. D. Wolf and S. Yip. 1992, London: Chapman & Hall.
7. Braun, L.M., S.J. Bennison, and B.R. Lawn, *Objective Evaluation of Short-Crack Toughness Curves Using Indentation Flaws - Case-Study on Alumina-Based Ceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992. **75**(11): p. 3049-3057.
8. Anstis, G.R., et al., *A Critical-Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture-Toughness .1. Direct Crack Measurements*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1981. **64**(9): p. 533-538.
9. Marshall, D.B. and M.V. Swain, *Crack Resistance Curves In Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988. **71**(6): p. 399-407.
10. Kaliszewski, M.S., et al., *Indentation Studies on Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ .1. Development of Indentation-Induced Cracks*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994. **77**(5): p. 1185-1193.
11. Dransmann, G.W., et al., *Indentation Studies on Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ II. Toughness Determination from Stable Growth of Indentation-Induced Cracks*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994. **77**(5): p. 1194-1201.

12. Ruiz, L. and M.J. Readey, *Effect of heat-treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP*. Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(9): p. 2331-2340.
13. Raju, I.S. and J.C. Newman, *Stress-Intensity Factors for a Wide-Range of Semi-Elliptical Surface Cracks in Finite-Thickness Plates*. Engineering Fracture Mechanics, 1979. **11**(4): p. 817-829.
14. Anderson, R.M. and L.M. Braun, *Technique for the R-Curve Determination of Y-TZP Using Indentation-Produced Flaws*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(10): p. 3059-3062.
15. Basu, D. and B.K. Sarkar, *Toughness determination of zirconia toughened alumina ceramics from growth of indentation-induced cracks*. Journal of Materials Research, 1996. **11**(12): p. 3057-3063.
16. Chevalier, J., *Propriétés mécaniques et comportement en fatigue de la zircone 3Y-TZP utilisée pour prothèses de hanches*, in *Institut National des Sciences Appliquées*. 1996, Université de Lyon: Lyon.
17. Ashby, M.F., F.J. Blunt, and M. Bannister, *Flow Characteristics of Highly Constrained Metal Wires*. Acta Metallurgica, 1989. **37**(7): p. 1847-1857.
18. Hancock, J.W. and A.C. Mackenzie, *On the mechanisms of ductile failure in high-strength steels subjected to multi-axial stress-states*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1976. **24**(2-3): p. 147-&.
19. Rao, K.T.V., W.O. Soboyejo, and R.O. Ritchie, *Ductile-Phase Toughening And Fatigue-Crack Growth In Nb-Reinforced Molybdenum Disilicide Intermetallic Composites* Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1992. **23**(8): p. 2249-2257.
20. Shiraishi, H., K. Furuya, and R. Watanabe, *Change in solute oxygen level and loss of ductility of niobium during oxidation in imperfect vacuum conditions*. Journal of the Less-Common Metals, 1979. **63**(2): p. 147-158.
21. Beltran, J.I., et al., *Internal ceramic reconstruction weakens Metal-ZrO₂ adhesion*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(40): p. 15439-15442.

22. Ye, F., M.W. Li, and W.O. Soboyejo, *Investigation of toughening and resistance-curve behavior in hybrid molybdenum disilicide*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(9): p. 2460-2464.
23. Li, M. and W.O. Soboyejo, *Synergistic toughening of a hybrid NiAl composite reinforced with partially stabilized zirconia and molybdenum particles*. Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 1999. **271**(1-2): p. 491-495.
24. Tuan, W.H. and R.Z. Chen, *Interactions between toughening mechanisms: Transformation toughening versus plastic deformation*. Journal of Materials Research, 2002. **17**(11): p. 2921-2928.
25. Li, M., N. Katsube, and W.O. Soboyejo, *On the interaction between transformation toughening and crack bridging by ductile layers in hybrid composites*. Journal of Composite Materials, 2001. **35**(12): p. 1079-1110.
26. Matsui, M., T. Soma, and I. Oda, *Stress-Induced Transformation and Plastic Deformation for Y₂O₃-Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals* Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(3): p. 198-202.
27. Kim, D.J., J.W. Jang, and H.J. Jung, *Methods for preparation of tetragonal zirconia polycrystal composites*. Patent number US005556816. 1996: Republic of Korea.
28. Almeida, D.S., et al., *EB-PVD TBCs of zirconia co-doped with yttria and niobia, a microstructural investigation*. Surface & Coatings Technology, 2006. **200**(8): p. 2827-2833.
29. Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*. 1956, Reading, MA: Addison-Wesley.
30. Chan, K.S., *Influence of Microstructure on Intrinsic and Extrinsic Toughening in an Alpha-2 Titanium Aluminide Alloy*. Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1992. **23**(1): p. 183-199.
31. Zhang, W. and J.R. Smith, *Stoichiometry and adhesion of Nb/Al₂O₃*. Physical Review B, 2000. **61**(24): p. 16883-16889.

32. Chevalier, J., B. Cales, and J.M. Drouin, *Low-temperature aging of Y-TZP ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(8): p. 2150-2154.
33. Deville, S., et al., *Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(15): p. 2975-2982.
34. Li, P. and I.W. Chen, *Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants* Journal of the American Ceramic Society, 1994. **77**(5): p. 1281-1288.
35. Matsui, K., et al., *Cubic-formation and grain-growth mechanisms in tetragonal zirconia polycrystal*. Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(8): p. 1401-1408.
36. Suenaga, K., et al., *Investigations of alumina/spinel and alumina/zirconia interfaces by spatially resolved electron energy loss spectroscopy*. Journal of the European Ceramic Society, 1998. **18**(10): p. 1453-1459.
37. Li, J.F. and R. Watanabe, *Influence of a small amount of Al_2O_3 addition on the transformation of Y_2O_3 -partially stabilized ZrO_2 during annealing*. Journal of Materials Science, 1997. **32**(5): p. 1149-1153.
38. Lange, F.F., G.L. Dunlop, and B.I. Davis, *Degradation During Aging of Transformation-Toughened ZrO_2 - Y_2O_3 Materials at 250°C*. Journal of the American Ceramic Society, 1986. **69**(3): p. 237-240.
39. Hill, V.G., R. Roy, and E.F. Osborn, *The System Alumina-Gallia-Water*. Journal of the American Ceramic Society, 1952. **35**(6): p. 135-142.
40. Shafer, M.W. and R. Roy, *Rare-Earth Polymorphism and Phase Equilibria in Rare-Earth Oxide-Water Systems*. Journal of the American Ceramic Society, 1959. **42**(11): p. 563-570.
41. Hirata, Y., Y. Otsubo, and Y. Arimura, *Dissolution behavior of α -alumina in solutions containing Mg^{2+} ions*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1995. **103**(8): p. 782-785.

42. Kim, D.J., *Influence of aging environment on low-temperature degradation of tetragonal zirconia alloys*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(7): p. 897-903.
43. Kim, D.J., et al., *Fracture toughness, ionic conductivity, and low-temperature phase stability of tetragonal zirconia codoped with yttria and niobium oxide*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(9): p. 2309-2314.
44. Lee, D.Y., D.J. Kim, and D.H. Cho, *Low-temperature phase stability and mechanical properties of Y_2O_3 - and Nb_2O_5 -co-doped tetragonal zirconia polycrystal ceramics*. Journal of Materials Science Letters, 1998. **17**(3): p. 185-187.
45. Kim, D.J., *Effect of Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , and HfO_2 alloying on the transformability of Y_2O_3 -stabilized tetragonal ZrO_2* . Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(1): p. 115-120.
46. Raghavan, S., et al., *Thermal properties of zirconia co-doped with trivalent and pentavalent oxides*. Acta Materialia, 2001. **49**(1): p. 169-179.
47. Bhushan, B., *Introduction to Tribology*. 2002: John Wiley & Sons, Inc.
48. Kameo, K., et al., *Sliding wear of ceramics and cermets against steel*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(15): p. 2867-2877.
49. Chevalier, J., *What future for zirconia as a biomaterial?* Biomaterials, 2006. **27**(4): p. 535-543.

5

Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP/Nb}$

5.1. INTRODUCCIÓN

La combinación de materiales para la obtención de compuestos, no consiste solo en escoger los componentes por separado con unas propiedades determinadas sino que se requiere también conocer el efecto que se producirá al combinarlos, teniendo en cuenta que pueden aparecer nuevas propiedades.

Como se vio en el capítulo anterior, los materiales cerámicos frágiles se pueden reforzar mediante la incorporación de partículas metálicas creando materiales compuestos que presentan unas propiedades mecánicas muy superiores a los materiales monolíticos que los forman debido a mecanismos de reforzamiento que pueden interactuar para producir un efecto sinérgico[1]. Este tipo de materiales reforzados presentan tolerancia a los defectos y un comportamiento de crecimiento estable de grieta o comportamiento de tipo curva-R. Por lo tanto, el uso de materiales compuestos cerámica-metal mejora la integridad estructural, la fiabilidad y la vida útil de los materiales, proporcionándoles mayor tenacidad y resistencia mecánica.

El objetivo en el presente capítulo será aumentar la complejidad microestructural fomentando las interacciones entre los diferentes mecanismos. Se partirá de un material compuesto cerámica-cerámica ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) reforzado con un metal biocompatible (Nb). Hasta la fecha, se han realizado numerosos trabajos acerca de los materiales compuestos alúmina/circona para su uso en implantes quirúrgicos[2, 3]. Cuando la matriz es de alúmina, la circona proporciona un aumento de tenacidad al material compuesto mediante el mecanismo de transformación de fase[4, 5], mientras que, la incorporación de alúmina en una matriz de circona, mejorará la dureza del material. Por otro lado, se han realizado trabajos en los que se añaden dos fases reforzantes (circona y plata) a una matriz cerámica de alúmina[6-9], esperando algún tipo de interacción sinérgica, y aunque se ha logrado aumentar la tenacidad de la matriz, el efecto del reforzamiento logrado no es mayor que la suma de los efectos de cada material por separado.

El objetivo final en este caso será evaluar si se obtiene una mejora notable de las propiedades mecánicas, para lo cual se desarrollará, por un lado, un material de alúmina reforzado con partículas de circona parcialmente estabilizada con itria y niobio (ZTA-Nb) y por el otro, un material de circona parcialmente estabilizada con itria reforzado con partículas de alúmina y niobio (ATZ-Nb). De la misma forma que se hizo en el capítulo anterior, se estudiarán las interacciones existentes entre los mecanismos de reforzamiento (por transformación y por ligamentos resistentes), mediante el estudio microestructural, análisis de las fases y la medida de las propiedades mecánicas, particularmente la tolerancia a los defectos y la resistencia al crecimiento de grieta. De igual forma se realizará un análisis del comportamiento frente a la degradación de la circona y un estudio del desgaste frente al polietileno de alto peso molecular. Hasta el momento, no se han encontrado trabajos de materiales compuestos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ reforzados con niobio.

5.2. OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE CIRCONA/NIOBIO

5.2.2. PROCESAMIENTO DE LOS POLVOS

5.2.2.1. Preparación de las suspensiones

Basándose en los estudios reológicos del capítulo 3, se prepararon suspensiones del 80% en peso de sólidos de circona/alúmina/niobio usando agua destilada como medio líquido y un 3% en peso referido a la cantidad total de sólidos de un polielectrolito orgánico PC-33 como surfactante. Se prepararon también suspensiones de circona/alúmina con una concentración en peso de sólidos del 60% utilizando agua destilada como medio líquido y un 2% en peso referido a la cantidad total de sólidos del polielectrolito orgánico PC-33 como surfactante. Las mezclas fueron homogeneizadas en frascos de polietileno usando bolas de circona de 3 mm de diámetro a 150 r.p.m. durante 24 horas. Posteriormente las suspensiones fueron secadas a 90 °C durante 12 horas, el polvo recogido se desagregó en un mortero de ágata y se pasó a través de un tamiz de 75 μm .

5.2.3. SINTERIZACIÓN

Los polvos procesados fueron sinterizados mediante prensado en caliente, en atmósfera inerte de argón, a 1500 °C y 25 MPa durante una hora con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 600 °C/h. Como resultado de este proceso se obtuvieron discos de 50 mm de diámetro y 5 mm de espesor que posteriormente fueron mecanizados para obtener barras de 4 mm de ancho y 3 mm de espesor aproximadamente. De la misma forma que se prepararon estos materiales, se preparó una muestra de alúmina pura para poder comparar con el resto de materiales.

En la figura 5.1 se muestra el esquema general del procesamiento de estos materiales desde la preparación de las suspensiones de partida hasta la obtención de las muestras mecanizadas para la posterior evaluación de las propiedades mecánicas.

En la tabla 5.1 se muestran los diferentes materiales preparados con las diferentes concentraciones de cada componente.

Material	% volumétrico		
	Al_2O_3	3Y-TZP	Nb
ATZ	37.5	62.5	0
ZTA	62.5	37.5	0
ATZ-Nb	30	50	20
ZTA-Nb	50	30	20
Al_2O_3	100	0	0

Tabla 5.1. Nomenclatura y composiciones de los distintos materiales compuestos de $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP/Nb}$.

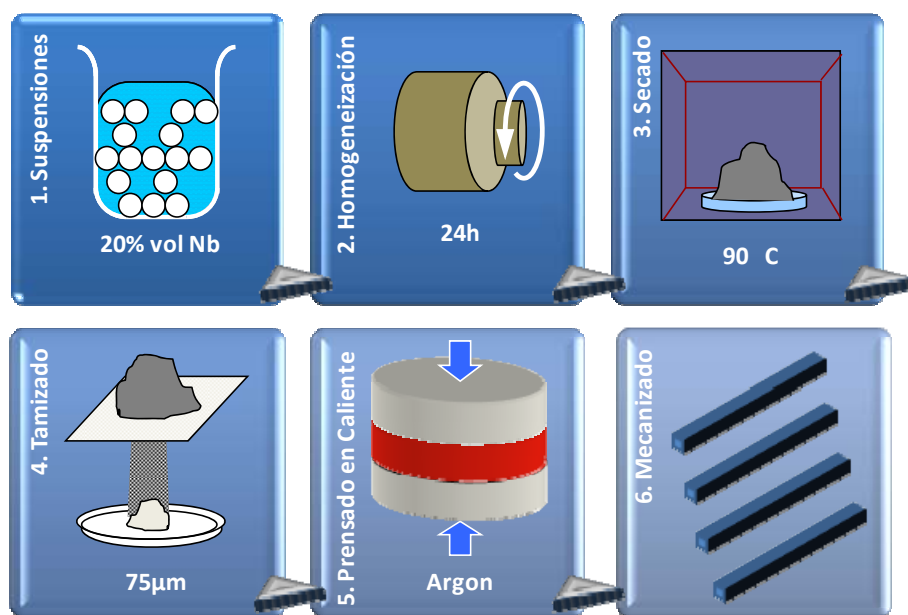


Figura 5.1. Esquema general del procesamiento de los materiales compuestos de $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP/Nb}$.

5.3. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA DE LOS COMPACTOS OBTENIDOS

5.3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

En la figura 5.2 se muestran micrografías de microscopio electrónico de barrido de los materiales sin niobio. La figura 5.2.a corresponde a la circona reforzada con alúmina (ATZ), la figura 5.2.b corresponde a la alúmina reforzada con circona (ZTA). La fase más oscura es la alúmina y la más blanca corresponde a la circona. La figura 5.2.c corresponde a la muestra de alúmina pura usada como referencia. Como se puede observar en las figuras 5.2.a y 5.2.b, ambas fases se encuentran distribuidas de forma uniforme.

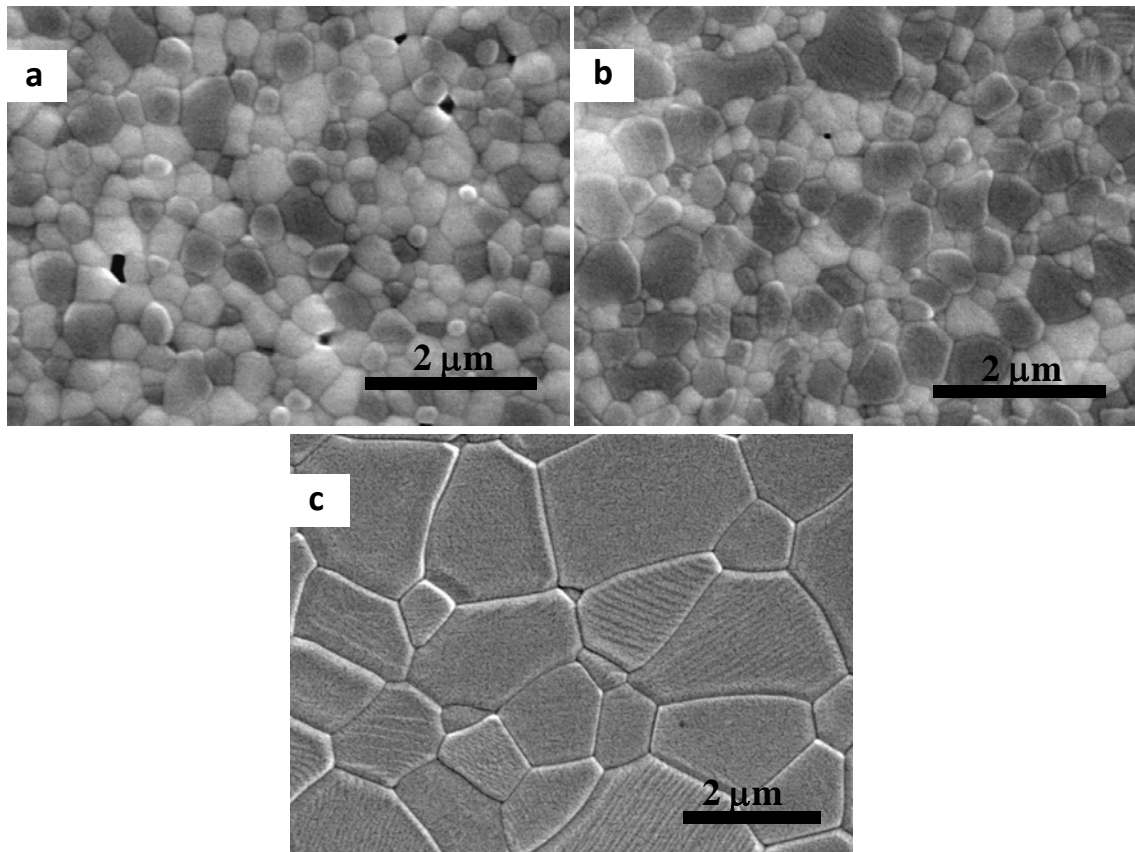


Figura 5.2. Micrografías de microscopio electrónico de barrido de superficies atacadas térmicamente de los materiales: (a) ATZ, (b) ZTA y (c) Al_2O_3 .

5.3.2. MICROSCOPIA ÓPTICA

En la figura 5.3 se muestra una micrografía de microscopio óptico de la microestructura del material compuesto de circonita reforzada con alúmina y niobio (ZTA-Nb). Como se puede observar los granos de niobio se encuentran uniformemente distribuidos en la matriz cerámica y se puede apreciar cierta orientación de los mismos en la superficie paralela a la dirección de prensado (figura 5.3.A). La microestructura del compuesto de alúmina reforzado con circonita y niobio es similar a la mostrada en la figura 5.3.

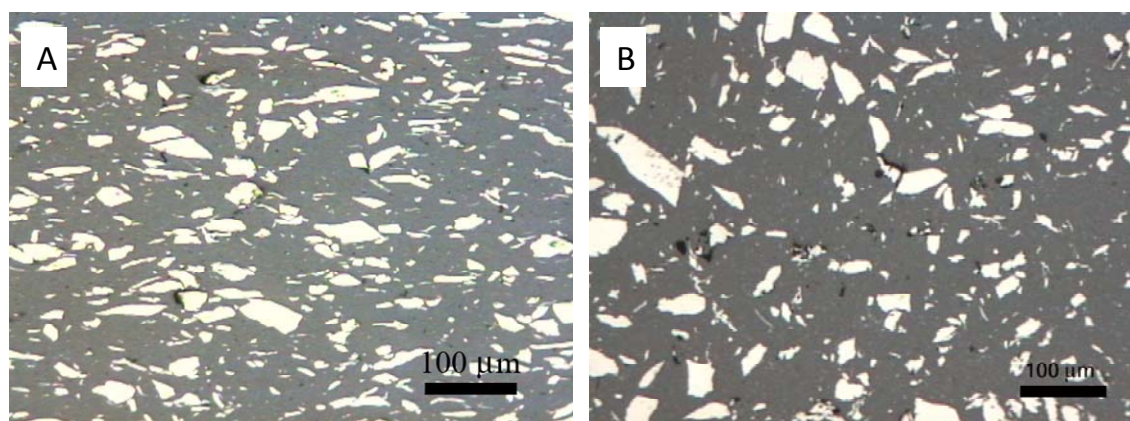


Figura 5.3. Micrografías de microscopio óptico de la superficies pulidas del compuesto ATZ-Nb. (A) superficie paralela a la dirección de prensado, (B) superficie perpendicular a la dirección de prensado.

5.4. PROPIEDADES MECÁNICAS

5.4.1. RESISTENCIA MECÁNICA, MÓDULO DE YOUNG Y DUREZA

La resistencia mecánica, σ_f , módulo de Young, E y dureza H_v , de los distintos materiales se muestran en la tabla 5.2.

MATERIAL	σ_f (MPa)	E (GPa)	H_v (GPa)
ATZ	1100 ± 15	290 ± 8	16.1 ± 0.3
ZTA	990 ± 10	330 ± 5	18.4 ± 0.5
ATZ-Nb	725 ± 15	220 ± 9	11.6 ± 0.4
ZTA-Nb	590 ± 16	280 ± 7	12.5 ± 0.5
Al_2O_3	520 ± 13	360 ± 4	20.0 ± 0.2

Tabla 5.2. Propiedades mecánicas de los materiales de Al_2O_3 , 3Y-TZP y niobio.

El valor de σ_f del compuesto ATZ-Nb resultó ser un 35% menor que el correspondiente sin niobio (ATZ). En el caso del compuesto ZTA-Nb el valor descendió un 40% con respecto al ZTA. La presencia de los granos niobio hace que el tamaño

crítico de defecto del material aumente y por lo tanto decrezca la resistencia mecánica.

La dureza decrece, como cabía esperar, en todos los materiales compuestos, debido al bajo valor de dureza del niobio (1.3 GPa)[10].

Los módulos de Young de los materiales compuestos siguen de forma ajustada los valores calculados mediante la regla de las mezclas teniendo en cuenta: $E_{\text{ZrO}_2} = 180$ GPa, $E_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 400$ GPa y $E_{\text{Nb}} = 107$ GPa.

5.4.2. TOLERANCIA A LOS DEFECTOS

Las medidas de la resistencia mecánica de las muestras indentadas a diferentes cargas en la figura 5.4, muestran una disminución de resistencia en todos los materiales. Cada punto representa la media y la desviación estándar de una media de 20 ensayos de indentación flexión.

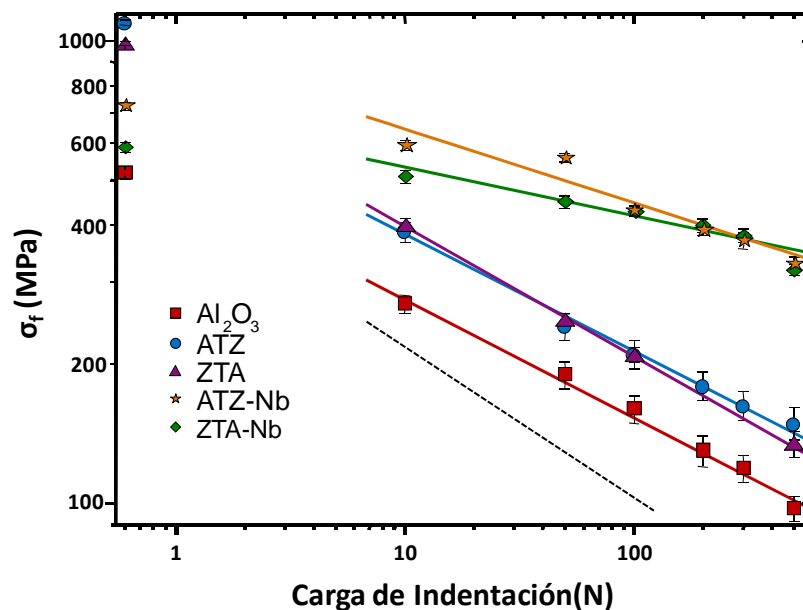


Figura 5.4. Resistencia mecánica de los distintos materiales ATZ, ZTA, ATZ-Nb, ZTA-Nb y alúmina frente a la carga de indentación. La dependencia de $\sigma_f \propto P^{-1/3}$ está representada por la línea punteada.

Para el ajuste de los puntos de la figura 5.4 se utilizó el método de mínimos cuadrados para los distintos materiales. Las pendientes obtenidas para la alúmina,

ATZ, ZTA, ATZ-Nb y ZTA-Nb fueron 0.26, 0.25, 0.28, 0.15 y 0.11 respectivamente. Los materiales que siguen un comportamiento de acuerdo a la ley de Griffith – y que por lo tanto no presentan comportamiento de tipo curva-R – tienen una pendiente de 1/3, que se corresponde a la línea punteada de la figura 5.4. Los materiales con pendientes menores son los que deberían manifestar el comportamiento de curva-R.

La figura 5.5 muestra una representación de la resistencia mecánica frente al tamaño de defecto generado por la indentación para los distintos materiales.

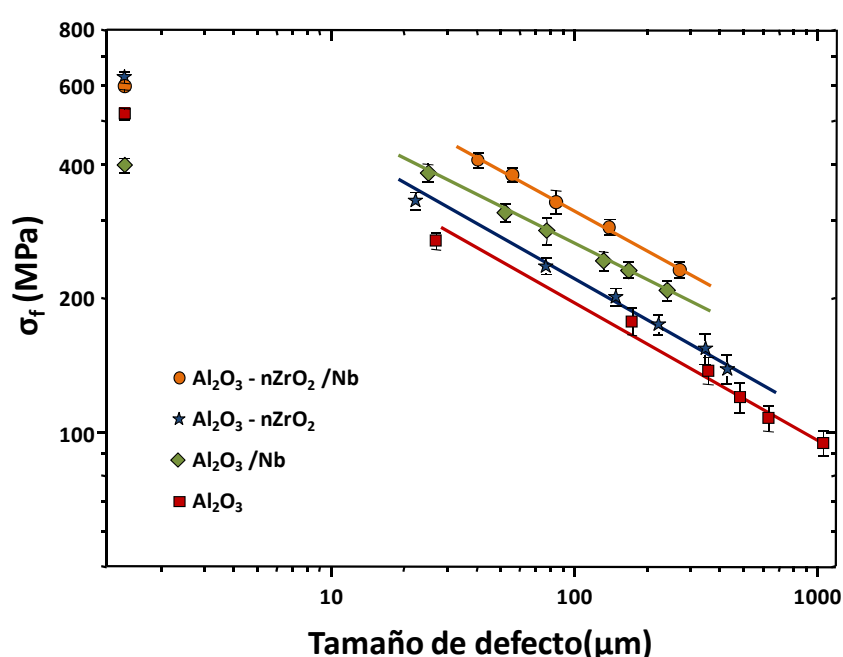


Figura 5.5. Resistencia mecánica frente al tamaño de defecto generado por la indentación para los distintos materiales.

Para un mismo tamaño de defecto, los compuestos ATZ-Nb y ZTA-Nb tienen siempre valores más elevados de resistencia mecánica que sus correspondientes materiales monolíticos sin fase reforzante de niobio, lo que significa que la tolerancia a los defectos de estos materiales compuestos es también mayor que la de la ATZ, la de la ZTA y la de la alúmina. A pesar de los elevados valores de resistencia mecánica de estos últimos materiales sin indentar, se observa que al introducir el defecto, el descenso de esta resistencia es más pronunciado en estos materiales que en los reforzados con niobio. Los materiales compuestos pueden mantener una resistencia

mecánica por encima de 330 MPa aproximadamente con un tamaño de defecto de 200 μm , mientras que para ese mismo tamaño de defecto, la resistencia mecánica de los materiales ATZ y ZTA está por debajo de 200 MPa, siendo ligeramente superior a 100 MPa en el caso de la alúmina.

5.4.3. CURVA-R

Las medidas de la resistencia mecánica frente a la carga de indentación, se utilizaron para calcular la curva-R siguiendo el método del análisis del factor de intensidad de tensiones de Braun et al.[11] que se ha descrito en el capítulo 2.

De forma análoga al capítulo anterior se calcularon los valores de los parámetros χ y ψ de los materiales reforzados con niobio mediante la observación de las superficies de fractura impregnadas con acetato de plomo. Para los materiales monolíticos estos parámetros se obtuvieron a partir de trabajos previos[12]. Los valores finales se encuentran recogidos en la tabla 5.3.

Material	χ	ψ
ATZ	0.08	1.15
ZTA	0.076	1.18
ATZ-Nb	0.085	1.29
ZTA-Nb	0.077	1.29
Al_2O_3	0.07	1.05

Tabla 5.3. Parámetros geométricos de los distintos materiales de alúmina, zircona y niobio.

Las curvas-R resultantes para los distintos materiales se representan en la figura 5.6. En esta figura se puede observar que la alúmina tiene una curva-R muy poco pronunciada y presenta un leve incremento de tenacidad que es debido al puenteo de la grieta entre los granos de alúmina. En este caso, éste es el único mecanismo responsable del aumento de la tenacidad. Por otro lado, los materiales de ATZ y ZTA tienen una tenacidad en la región de grieta corta ($< 100 \mu\text{m}$) mayor que la de la alúmina. Esto es debido al reforzamiento por la transformación martensítica de la

circona de su fase tetragonal a la monoclinica. Para cuantificar la cantidad de circona transformada se realizaron análisis de rayos X en las superficies de fractura y se compararon con las superficies pulidas de los distintos materiales. Estos análisis mostraron como en el caso del material de ATZ, un 3 % en volumen de la circona había transformado a monoclinica, mientras que en al caso del material de ZTA, solo un 1.5 % en volumen lo había hecho (figura 5.7).

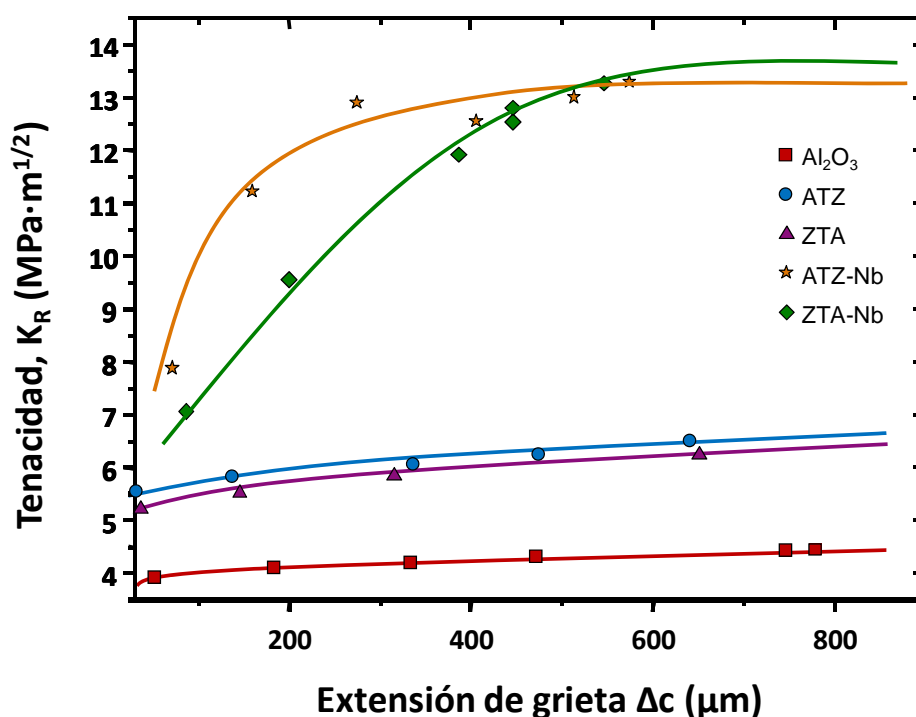


Figura 5.6. Comparación de las curvas-R de los distintos materiales.

En los compuestos ATZ-Nb y ZTA-Nb coexisten varios mecanismos de reforzamiento. El incremento de tenacidad observado en la región de grieta corta de la curva-R de los materiales compuestos está justificado por el aumento de la fracción volumétrica de partículas de circona transformadas, lo cual se debe a dos factores principales: a) por un lado los módulos de Young de la ATZ-Nb y ZTA-Nb son menores que los de los respectivos materiales sin niobio y por tanto la compresión a la que están sometidos los granos de circona es menor pudiendo de esta forma transformar de manera más fácil y b) al igual que se observó en el capítulo anterior también en este

caso hay que tener en cuenta que la presencia de una solución sólida de niobio en la matriz de circona, aumenta su transformabilidad facilitando así la transformación martensítica ($t \rightarrow m$) [10, 13]. Este hecho se confirma plenamente mediante el análisis de los espectros de rayos X de las superficies de fractura de los materiales reforzados con niobio, los cuales muestran como la fracción volumétrica de circona transformada durante la fractura, es de aproximadamente 12 % y 21 %, para la ZTA-Nb y ATZ-Nb respectivamente (figura 5.7). Estos valores representan una cantidad total de circona transformada 10 veces superior a los correspondientes monolíticos ATZ y ZTA. La presencia de inclusiones metálicas aumenta la extensión de la transformación de fase de la circona, indicando que los efectos de reforzamiento provocados por la circona y las partículas metálicas pueden interactuar entre ellos.

La carga de indentación no es lo suficientemente grande como para generar grietas de una gran longitud y por lo tanto el puenteo de las partículas metálicas que quedan en el plano posterior de la punta de grieta tras la indentación es muy limitado. De esta forma, el inicio del crecimiento y propagación de la grieta en la región de grieta corta ($< 100 \mu\text{m}$), depende fundamentalmente de los efectos del factor de intensidad de tensiones aplicado, K y de la transformación martensítica de las partículas de ZrO_2 .

Como se puede observar en la figura 5.7 el grado de transformación en el caso de la ATZ-Nb es casi el doble del que se produce en el caso de la ZTA-Nb. Por esta razón, la pendiente de la curva-R es más pronunciada en el primer caso (figura 5.6). Posteriormente, el factor de intensidad de tensiones necesario para mantener un crecimiento estable de grieta aumenta rápidamente hasta alcanzar un valor de estado estacionario, K_{ss} , de aproximadamente $13 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ en ambos casos. Esto sugiere que el comportamiento de tipo curva-R medido en longitudes de grieta mayores de $100 \mu\text{m}$, y por tanto, el principal mecanismo de reforzamiento, está asociado a la interacción entre la grieta y las partículas de niobio, y es del mismo orden en ambos compuestos.

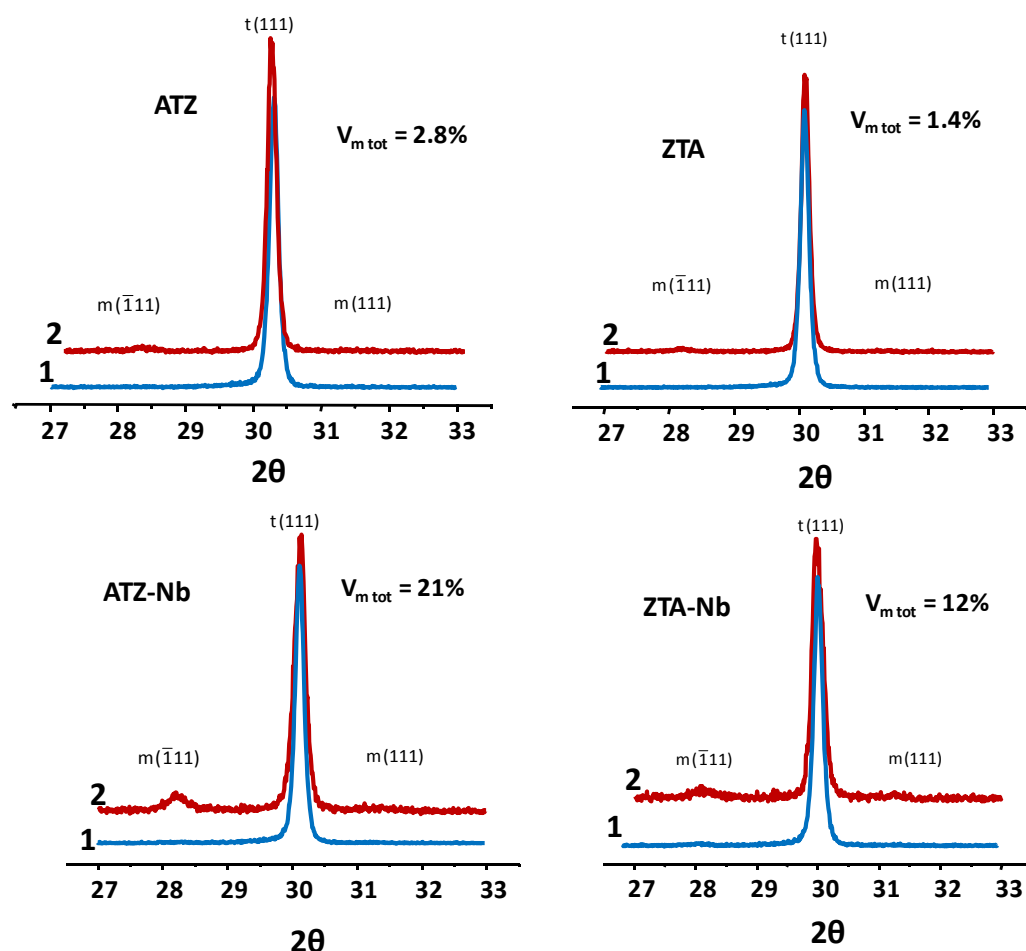


Figura 5.7. Difractogramas de rayos X de las superficies pulidas (1) y de fractura (2) de los materiales compuestos de alúmina, circonia y niobio.

5.4.4. INTERACCIONES GRIETA-MICROESTRUCTURA

Las interacciones entre las partículas metálicas y la grieta se investigaron en base a grietas obtenidas mediante indentaciones realizadas con una carga de 196 N sobre superficies pulidas de los materiales reforzados ATZ-Nb y ZTA-Nb. Las observaciones realizadas mediante microscopio electrónico de barrido muestran, como mecanismos de reforzamiento presentes en estos compuestos, la presencia del enroscamiento de la punta de la grieta y renucleación de la misma (figura 5.8), así como el puenteo de la grieta producido por los granos de niobio.

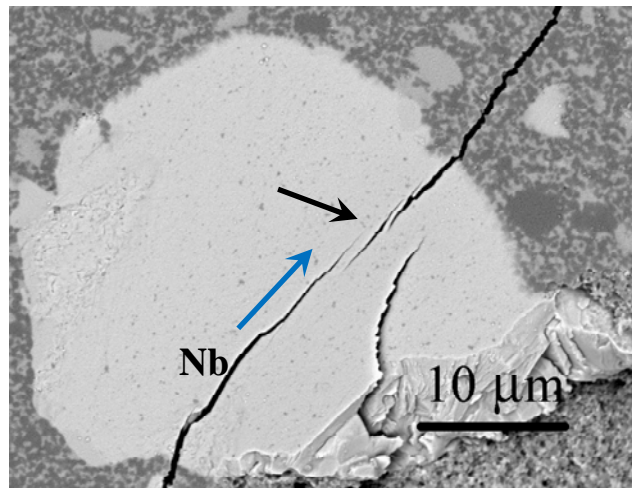


Figura 5.8. Micrografía de microscopio óptico de barrido de una grieta proveniente de una indentación sobre el material de ZTA-Nb. La flecha negra indica la región donde se produce el enroscamiento de la grieta y la posterior nucleación. La dirección de avance de la grieta viene indicada por la flecha azul.

El mecanismo de reforzamiento observado, varía en función de la morfología del grano de niobio. Los granos grandes y redondeados actúan como puentes elásticos que se rompen durante la propagación de la grieta. Sin embargo los granos elongados de niobio pueden actuar como puentes y deformarse de forma plástica durante el avance de grieta. Estos mecanismos de fractura se pueden observar en la figura 5.9, en donde se muestra una micrografía de microscopio electrónico de barrido de una superficie de fractura del material de ATZ-Nb.

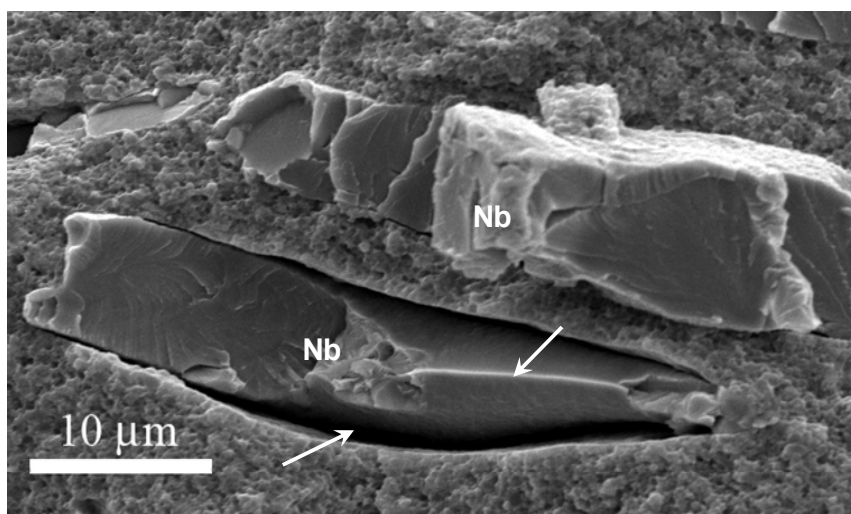


Figura 5.9. Micrografía de microscopio electrónico de barrido de una superficie de fractura del material de ATZ-Nb. Las flechas blancas indican la descohesión en la interfase y la deformación plástica.

El grano de niobio inferior de la figura 5.9 presenta deformación plástica en la parte derecha, como muestra la forma afilada que queda al realizarse la fractura, indicando así, un comportamiento dúctil. De igual forma se puede observar una descohesión parcial en la interfase indicada por la flecha blanca de la izquierda.

Al igual que en el capítulo anterior, el reforzamiento del material por parte de las partículas metálicas viene dado por la fuerza de adhesión de las diferentes interfases. Como se explicó en el sistema 3Y-TZP/Nb la presencia de interfases débiles y fuertes proporcionan la deformación plástica y la descohesión adecuadas para producir un nivel de reforzamiento óptimo. En el caso de la interfase alúmina-niobio, el trabajo de separación es muy similar al de las interfases fuertes de niobio y circonia (9.8 J/m^2)[14] lo que va a favorecer la deformación plástica/elástica del metal adherido a ella. Por otro lado existen áreas de fractura elástica en los alrededores de las zonas sin descohesión como se observa en la figura 5.9. Este tipo de fractura se puede atribuir a los efectos de las altas tensiones triaxiales inducidas en estas zonas.

5.5. ANALISIS CUANTITATIVO DEL REFORZAMIENTO

Al igual que en el capítulo anterior se realizó el análisis cuantitativo del reforzamiento en base al análisis de Budiansky, McMeeking y Amazigo, desarrollado en el anexo I.

De esta forma, y teniendo en cuenta que $K_0(\text{ATZ}) = 5.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $K_0(\text{ZTA}) = 5.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $K_0(\text{ATZ-Nb}) = 7.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $K_0(\text{ZTA-Nb}) = 6.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (figura 5.6). La fracción volumétrica de partículas dúctiles ($V_f = 0.2$), la tensión de deformación de estas partículas ($\sigma_y = 120 \text{ MPa}$)[10] y la longitud de puenteo, L , que como en el capítulo anterior, se obtuvo de forma experimental a partir de la curva-R de cada material, resultó ser aproximadamente $500 \text{ } \mu\text{m}$ para la ATZ-Nb y $800 \text{ } \mu\text{m}$ para la ZTA-Nb.

Los valores del módulo de Young (E_c) obtenidos de forma experimental que se encuentran reflejados en la tabla 5.2, el incremento de volumen por transformación

($\epsilon^T = 4\%$), el coeficiente de Poisson, ν , obtenido a partir de la regla de las mezclas y la altura de la zona de transformación, h , obtenida de manera análoga al capítulo anterior.

En la tabla 5.4 se muestran el parámetro de acoplamiento, ρ , el coeficiente de reforzamiento por transformación, λ_T y el coeficiente de reforzamiento por puenteo modificado, Λ_p , así como los valores Λ_{\max} y Λ_{\min} obtenidos para los distintos materiales.

Material	ρ	λ_T	Λ_p	Λ_{\max}	Λ_{\min}
ATZ	0	0	0	0	0
ZTA	0	0	0	0	0
ATZ-Nb	0.0624	1.246	1.373	1.711	1.561
ZTA-Nb	0.0624	1.267	1.628	2.063	2.063

Tabla 5.4. Parámetros para el cálculo del reforzamiento sinérgico de los distintos materiales de alúmina, circonita y niobio.

En la tabla 5.5 se reflejan los resultados obtenidos para todas las contribuciones de los diferentes términos de reforzamiento de todos los materiales, así como el resultado medido experimentalmente, K_{ss} .

Material	K_0	ΔK_T	ΔK_b	ΔK_{sy}	K_{LS}	K_{Th}	K_{ss}
ATZ	5.5	1.2	0	0	6.7	6.7	6.8
ZTA	5.2	0.79	0	0	5.99	5.99	6.0
ATZ-Nb	7.5	1.85	1.71	2.2	11.06	13.26	13.3
ZTA-Nb	6.5	1.69	2.97	2.2	11.16	13.36	13.7

Tabla 5.5. Contribuciones al reforzamiento y valores totales obtenidos en los diferentes materiales de alúmina, circonita y niobio.

Los valores experimentales de estado estacionario alcanzados son siempre superiores a K_{LS} , hecho que prueba la existencia de interacciones entre los mecanismos de reforzamiento presentes. Estas interacciones provocan un reforzamiento adicional que es el descrito por el término de reforzamiento sinérgico ΔK_{sy} . Teniendo en cuenta

este término; los valores experimentales obtenidos (K_{ss}) y los calculados mediante el método (K_{Th}) se ajustan de forma bastante precisa.

La contribución del reforzamiento sinérgico supone un 16% del valor final de tenacidad de la ATZ-Nb y un 17% para la ZTA-Nb. Estos valores son comparables a las contribuciones de los términos de puenteo de grieta y transformación y por tanto, muy importantes a la hora de ser considerados.

Los datos reflejan que la combinación de alúmina, circonita y niobio producen un efecto sinérgico que se encuentra relacionado con el reforzamiento por puenteo de grieta de las partículas de niobio y el reforzamiento por transformación de las partículas de circonita. Las partículas metálicas forman puentes, mientras que las partículas de circonita que se transforman contribuyen a la disipación de la energía. El mecanismo de ligamentos resistentes aumenta la anchura de la zona de transformación a la vez que se genera una zona de puenteo. Se puede concluir por tanto que los elevados valores de tenacidad alcanzados en los materiales compuestos de ATZ-Nb y ZTA-Nb son consecuencia de la fuerte interacción entre los mecanismos de puenteo y transformación.

5.6. ENVEJECIMIENTO

En la figura 5.10 se representan los resultados obtenidos en los experimentos de envejecimiento de los distintos materiales de alúmina, circonita y niobio.

Debido a que en todos los casos, la concentración de circonita se encuentra por encima del punto de percolación (aproximadamente 16 % en volumen)[15], es de esperar la presencia de cierto grado de transformación. En el caso del material de alúmina reforzada con circonita (ZTA) se observa un envejecimiento mucho menor que en el caso de la circonita reforzada con alúmina (ATZ). Teniendo en cuenta los coeficientes de dilatación térmica ($\alpha_{Al_2O_3} = 8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ y $\alpha_{ZrO_2} = 12 \cdot 10^{-6} K^{-1}$), en el caso del material ZTA, la circonita se encontraría sometida a tensiones de tracción que

favorecerían su transformación, sin embargo al estar embebida en una matriz de alúmina que tiene un módulo elástico de 400 GPa ($E_{\text{ZrO}_2} = 200$ GPa), la circona no puede realizar la expansión volumétrica que se produce en el cambio de fase de tetragonal a monoclinica ya que se encuentra rodeada por una matriz más rígida. En el caso del material de ATZ la matriz es de circona y por tanto tiene más libertad para poder expandirse al transformarse y el envejecimiento es más notable, como se observa experimentalmente.

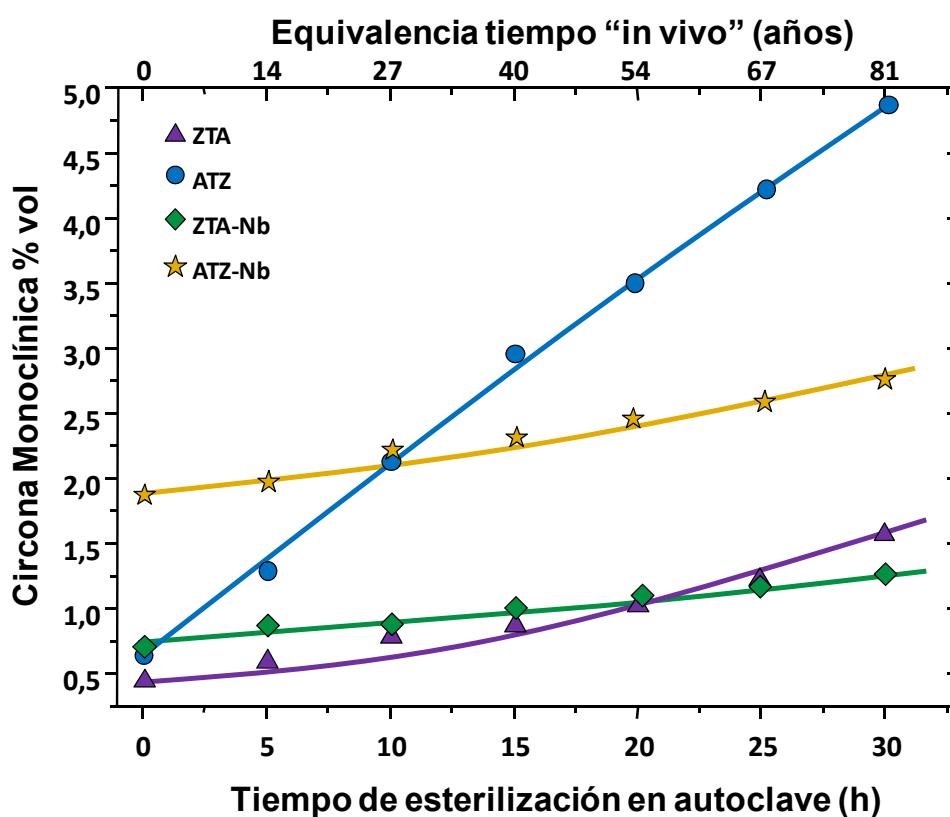


Figura 5.10. Resultados de los experimentos de envejecimiento en autoclave para los distintos materiales de alúmina, circona y niobio.

Cuando se añade niobio a estos materiales se disminuye el módulo elástico del material ($E_{\text{Nb}} = 100$ GPa) y por tanto parecería más factible que la circona pudiera transformarse. Sin embargo, al igual que ocurría en el capítulo anterior, el niobio entra en solución sólida dentro de la circona eliminando las vacantes producidas por la itria y

disminuyendo notablemente la velocidad de degradación de estos materiales de manera análoga a lo ya explicado en el capítulo 4.

5.7. DESGASTE

Al igual que en el capítulo anterior se realizó una evaluación del comportamiento de los compuestos de alúmina, zircona y niobio frente al desgaste, mediante experimentos en modo recíproco con punzones de los materiales del presente capítulo frente a placas de polietileno de alto peso molecular. La configuración del equipo y las condiciones del experimento fueron las mismas que las empleadas en el capítulo anterior, evaluando de igual forma, el coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste tanto de los punzones como de las placas de polietileno.

En la figura 5.11 aparecen representados los valores del coeficiente de fricción de los diferentes materiales de alúmina, zircona y niobio frente a la distancia recorrida por el punzón.

Al igual que en el sistema anterior, se observan dos regiones diferenciadas en el comportamiento del coeficiente de fricción. La primera que corresponde al comienzo del test con un coeficiente de fricción menor al valor que se alcanzará al final del experimento y que se debe al pulido inicial de las superficies y la segunda que corresponde a la estabilización de éste coeficiente en un valor final que como se puede observar, sufre ligeras variaciones dependiendo del material pero que de forma general, se encuentra dentro de ± 0.03 .

De igual forma, se puede concluir que, debido a la estabilidad que presenta el coeficiente de fricción registrado en esta última región, el mecanismo de desgaste a lo largo del ensayo no varía, ya que los cambios en los procesos de desgaste se suelen reflejar en cambios apreciables en el coeficiente μ . En la tabla 5.6, se recogen los valores medios del coeficiente de fricción para cada sistema.

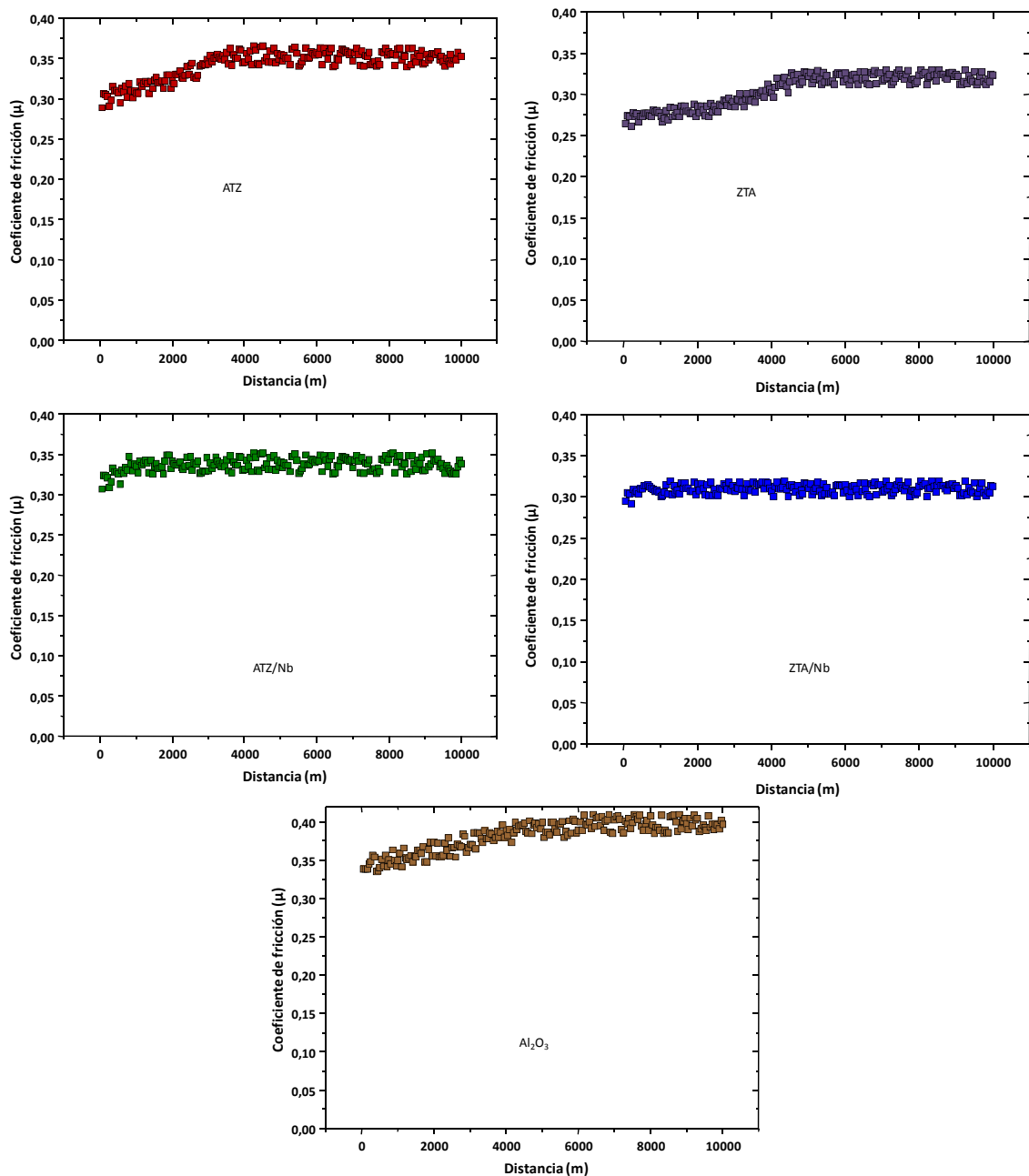


Figura 5.11. Variación del coeficiente de rozamiento para los distintos materiales de alúmina, circona y niobio frente al polietileno de alto peso molecular.

Al igual que en el sistema anterior, la presencia de niobio produce una disminución del coeficiente de fricción en comparación con los materiales monolíticos, lo que hace pensar nuevamente en el mecanismo de autolubricación inducido por el metal como responsable de este descenso.

Material	Coefficiente de fricción (μ)
Al_2O_3	0.39
ATZ	0.36
ZTA	0.33
ATZ/Nb	0.34
ZTA/Nb	0.32

Tabla 5.6. Valores medios de los coeficientes de fricción de los distintos materiales de alúmina, circona y niobio frente al polietileno de alto peso molecular.

En la figura 5.12 se representan los valores de la velocidad de desgaste del punzón, polietileno y el total para cada material.

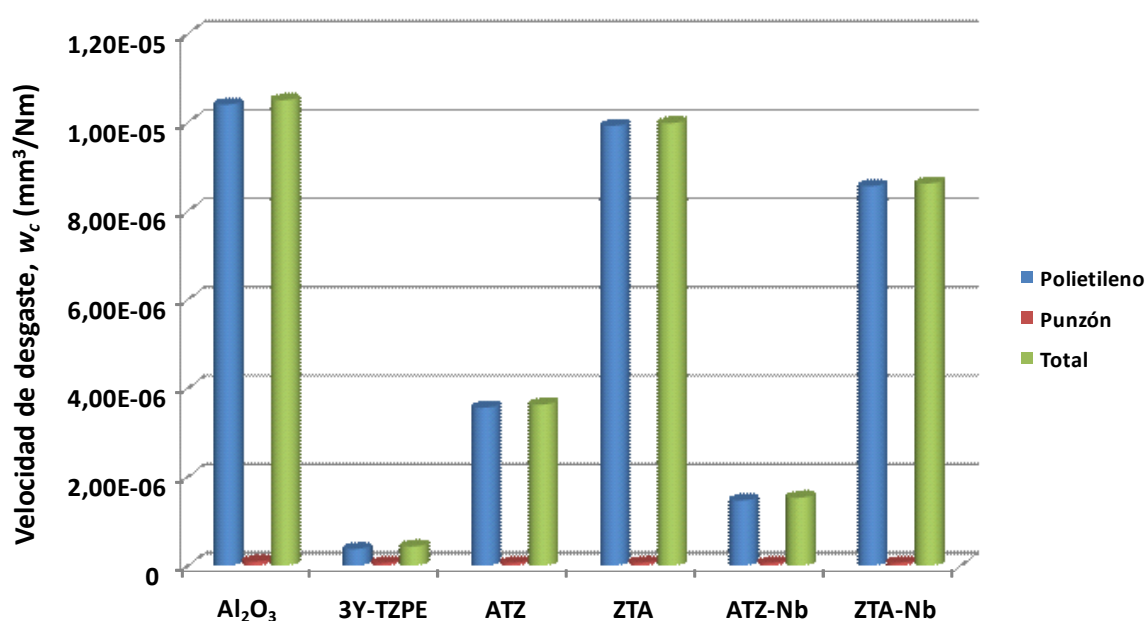


Figura 5.12. Velocidad de desgaste de los diferentes materiales de alúmina, circona y niobio frente al polietileno de alto peso molecular.

Como se puede apreciar, las diferencias entre sistemas son notables. Por un lado existe una ligera disminución del desgaste del polietileno frente a los materiales de ZTA y de ZTA/Nb (con un 50 % volumétrico de alúmina) si se compara con la alúmina, sin embargo la mejora del desgaste es mucho más acusada cuando se compara con los materiales de ATZ y ATZ/Nb (con un 50 % volumétrico de circona). Si

se compara con el resultado obtenido con la 3Y-TZPS o 3Y-TZPE, parece lógico pensar que a mayor contenido de circonia en el material, la velocidad de desgaste es menor. La incorporación del niobio reduce en ambos casos la velocidad de desgaste del polietileno frente a la alúmina monolítica, pero también se hace evidente que la presencia de una mayor cantidad de circonia disminuye de forma más notable esta velocidad. De hecho, dependiendo del lubricante, se ha demostrado que la velocidad de desgaste de la circonia frente al polietileno de alto peso molecular es desde un 40 hasta un 60 % menor que la de la alúmina y de 5 a 10 veces menor que la del acero SUS 316L[16].

Los valores de la velocidad de desgaste de los distintos sistemas se encuentran recogidos en la tabla 5.7.

Material	Velocidad de desgaste del punzón (mm ³ /Nm)	Velocidad de desgaste del PE (mm ³ /Nm)	Velocidad de desgaste total (mm ³ /Nm)
Al ₂ O ₃	8.88·10 ⁻⁸	1.04·10 ⁻⁵	1.05·10 ⁻⁵
ATZ	5.91·10 ⁻⁸	3.56·10 ⁻⁶	3.63·10 ⁻⁶
ZTA	6.42·10 ⁻⁸	9.92·10 ⁻⁶	9.98·10 ⁻⁶
ATZ/Nb	5.79·10 ⁻⁸	1.47·10 ⁻⁶	1.53·10 ⁻⁶
ZTA/Nb	6.32·10 ⁻⁸	8.56·10 ⁻⁶	8.62·10 ⁻⁶

Tabla 5.7. Valores de las velocidades de desgaste de los diferentes materiales de alúmina, circonia y niobio frente al polietileno de alto peso molecular.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bartolome, J.F., et al., *Synergistic toughening mechanism in 3Y-TZP/Nb composites*. Acta Materialia, 2007. **55**(17): p. 5924-5933.
2. De Aza, A.H., et al., *Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses*. Biomaterials, 2002. **23**(3): p. 937-945.
3. Chevalier, J., et al., *Extending the lifetime of ceramic orthopaedic implants*. Advanced Materials, 2000. **12**(21): p. 1619-+.
4. Claussen, N., *Fracture Toughness of Al_2O_3 with an Unstabilized ZrO_2 Dispersed Phase*. Journal of the American Ceramic Society, 1976. **59**(1-2): p. 49-51.
5. Green, D.J., R.H.J. Hannink, and M.V. Swain, *Transformation toughening of ceramics*. 1989, Boca Raton, FL: CRS Press Inc.
6. Chen, R.Z. and W.H. Tuan, *Toughening alumina with silver and zirconia inclusions*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(16): p. 2887-2893.
7. Lalande, J., et al., *Toughening of alumina /zirconia ceramic composites with silver particles*. Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(13): p. 2165-2171.
8. Tuan, W.H. and W.R. Chen, *The Interactions Between Silver And Zirconia Inclusions And Their Effects On The Toughening Behavior Of Al_2O_3 (Ag+ ZrO_2) Composites*. Journal of the European Ceramic Society, 1994. **14**(1): p. 37-43.
9. Tuan, W.H. and W.R. Chen, *Mechanical-Properties of Alumina-Zirconia-Silver Composites*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(2): p. 465-469.
10. Smithells, C.S., *Metals Reference Book*. Vol. 3. 1967, London, UK: Butterworths.
11. Braun, L.M., S.J. Bennison, and B.R. Lawn, *Objective Evaluation of Short-Crack Toughness Curves Using Indentation Flaws - Case-Study on Alumina-Based Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1992. **75**(11): p. 3049-3057.

12. Basu, D. and B.K. Sarkar, *Toughness determination of zirconia toughened alumina ceramics from growth of indentation-induced cracks*. Journal of Materials Research, 1996. **11**(12): p. 3057-3063.
13. Lee, D.Y., et al., *Effect of Nb_2O_5 and Y_2O_3 alloying on the mechanical properties of TZP ceramics*. Ceramics International, 1998. **24**(6): p. 461-465.
14. Zhang, W. and J.R. Smith, *Stoichiometry and adhesion of $\text{Nb/Al}_2\text{O}_3$* . Physical Review B, 2000. **61**(24): p. 16883-16889.
15. Pecharroman, C., et al., *Percolative mechanism of aging in zirconia-containing ceramics for medical applications*. Advanced Materials, 2003. **15**(6): p. 507-511.
16. Kumar, P., et al., *Low wear rate of UHMWPE against zirconia ceramic (Y-PSZ) in comparison to alumina ceramic and SUS 316L alloy*. Journal of Biomedical Materials Research, 1991. **25**(7): p. 813-828.

6

Sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{n-ZrO}_2/\text{Nb}$

6.1. INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo, se muestran los resultados obtenidos en el sistema constituido por una matriz de alúmina reforzada con partículas nanométricas de circonita y partículas micrométricas (varias decenas) de niobio.

Experimentos realizados por varios investigadores[1, 2] han mostrado que las propiedades mecánicas de una matriz cerámica pueden ser mejoradas significativamente mediante la dispersión de una segunda fase de tamaño nanométrico para formar un nanocompuesto (una de las fases es de tamaño nanométrico). La mejora de la resistencia mecánica de este tipo de materiales puede deberse a diferentes mecanismos: tensiones residuales térmicas, cambios en la morfología de los bordes de grano, dislocaciones, aumento de la energía de fractura de las intercaras, etc. Recientemente se han fabricado materiales cerámicos alúmina/circonita nanoestructurados con un 1.7 % en volumen de circonita con un tamaño medio de 150 nm[3].

Estos nuevos materiales poseen un alto valor de factor de intensidad de tensiones umbral (K_{I0}), por debajo del cual no se produce la propagación subcrítica de grieta. Este factor es extremadamente importante en el campo de las prótesis debido a que los materiales cerámicos oxídicos con los que se fabrican (circonita y alúmina) son muy sensibles a este tipo de crecimiento de grieta. El agua o fluidos corporales adsorbidos sobre la punta de la grieta hace que disminuya la energía superficial favoreciendo un crecimiento lento pero continuo de la misma.

Mediante la incorporación de partículas nanométricas de circonita a la matriz de alúmina se han llegado a conseguir valores de K_{I0} próximos a los que presentan materiales covalentes como el SiC o el Si_3N_4 [3]. Además, estos materiales de alúmina reforzada con circonita nanométrica son de gran interés para su aplicación en prótesis articulares debido a su alta dureza, resistencia al envejecimiento y al desgaste[4].

El propósito de diseñar este tipo de materiales multiescala es considerar al mismo tiempo, los mecanismos que actúan en punta de grieta, a escala nanométrica, y los mecanismos que actúan en la parte posterior o frontal de la misma, a escala micrométrica, de tal forma que nos ayuden a definir nuevas estrategias para mejorar la resistencia al crecimiento de grieta de estos materiales sin que se vea perjudicada su resistencia mecánica.

Numerosas aplicaciones para implantes estructurales requieren hoy en día una alta resistencia mecánica pero también una alta tenacidad. En términos de diseño microestructural, los requerimientos para alcanzar una alta resistencia mecánica son, a menudo, diferentes o incluso opuestos a los necesarios para alcanzar una alta tenacidad. Por ejemplo, los pequeños granos equiaxiales de alúmina mejoran la resistencia mecánica pero disminuyen la tenacidad debido a que no provocan el puenteo de la grieta. Por otro lado, los granos grandes de alúmina mejoran la tenacidad y la tolerancia a los defectos, pero provocan un descenso de la resistencia mecánica. En consecuencia, se puede sacrificar la resistencia mecánica para aumentar la tenacidad y la tolerancia a los defectos o, de otra forma, mejorar la resistencia a expensas de la tolerancia a los defectos y la tenacidad[5]. Parece por tanto, que para cualquier material cerámico monolítico, la tenacidad y la resistencia mecánica están relacionadas de forma inversamente proporcional[6]. Sin embargo con el desarrollo de los materiales macro, micro y nanoestructurados se pretenderá conseguir un aumento de la tenacidad sin que ello comporte una disminución de la resistencia mecánica.

En el presente capítulo, se desarrollarán materiales compuestos biocompatibles con estructuras complejas y jerarquizadas cerámica/niobio macro, micro y nanoestructuradas. Para ello, se ha utilizado como herramienta principal el diseño microestructural con el que se pretende controlar simultáneamente la morfología y distribución de los diversos componentes disimilares a diferentes escalas.

6.2. OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE ALÚMINA/NANO- ZrO_2 /NIOBIO

6.2.2. PROCESAMIENTO DE LOS POLVOS

6.2.2.3. Preparación de las suspensiones

Con el polvo de alúmina/nano-circona ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$) y el de niobio molido se preparó una suspensión con un 80 % en peso de sólidos usando agua como medio líquido y un 3 % en peso de sólidos de un polielectrolito orgánico (PC-33) como surfactante.

Las mezclas fueron homogeneizadas a 150 r.p.m. durante 24 horas, en contenedores de polietileno usando bolas de circona y posteriormente secadas en estufa a 90 °C durante 12 horas. El polvo resultante se pasó por el mortero para deshacer posibles agregados y posteriormente se pasó por un tamiz de 75 μm .

6.2.3. SINTERIZACIÓN

La sinterización de los polvos fue realizada mediante prensado en caliente a 1500 °C durante 1 hora a 25 MPa en atmósfera inerte de argon con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 600 °C/h.

Como resultado se obtuvieron discos de 50 mm de diámetro y 5 mm de espesor que posteriormente fueron mecanizados para obtener barras de 4 mm de ancho y 3 mm de espesor.

Con el propósito de poder hacer una comparación con estos materiales se prepararon muestras de alúmina monolítica y de alúmina reforzada con niobio.

En la figura 6.1 se muestra el esquema general del procesamiento de estos materiales desde la preparación de las suspensiones de partida hasta la obtención de las muestras mecanizadas para la posterior evaluación de las propiedades mecánicas.

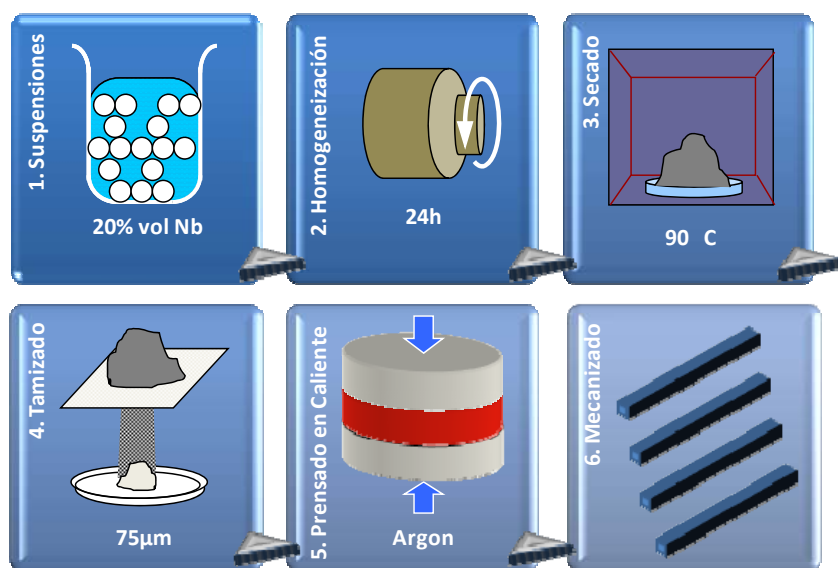


Figura 6.1. Esquema general del procesamiento de los materiales compuestos de Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$ y Nb.

En la tabla 6.1 se muestran los distintos materiales preparados así como su composición.

Material	% vol Al_2O_3	% vol $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$	%vol Nb
Al_2O_3	100	0	0
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$	0	100	0
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$	80	0	20
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2/\text{Nb}$	0	80	20

Tabla 6.1. Nomenclatura y composiciones de los distintos materiales de Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$ y Nb.

6.3. CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA DE LOS COMPACTOS OBTENIDOS

6.3.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

La figura 6.2 refleja una micrografía de microscopio electrónico de barrido de 3 superficies atacadas térmicamente de Al_2O_3 (A) y del compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$ (B y C). En la micrografía (B y C), la fase más oscura corresponde a la alúmina y los pequeños puntos más blancos corresponden a las partículas nanométricas de circonia.

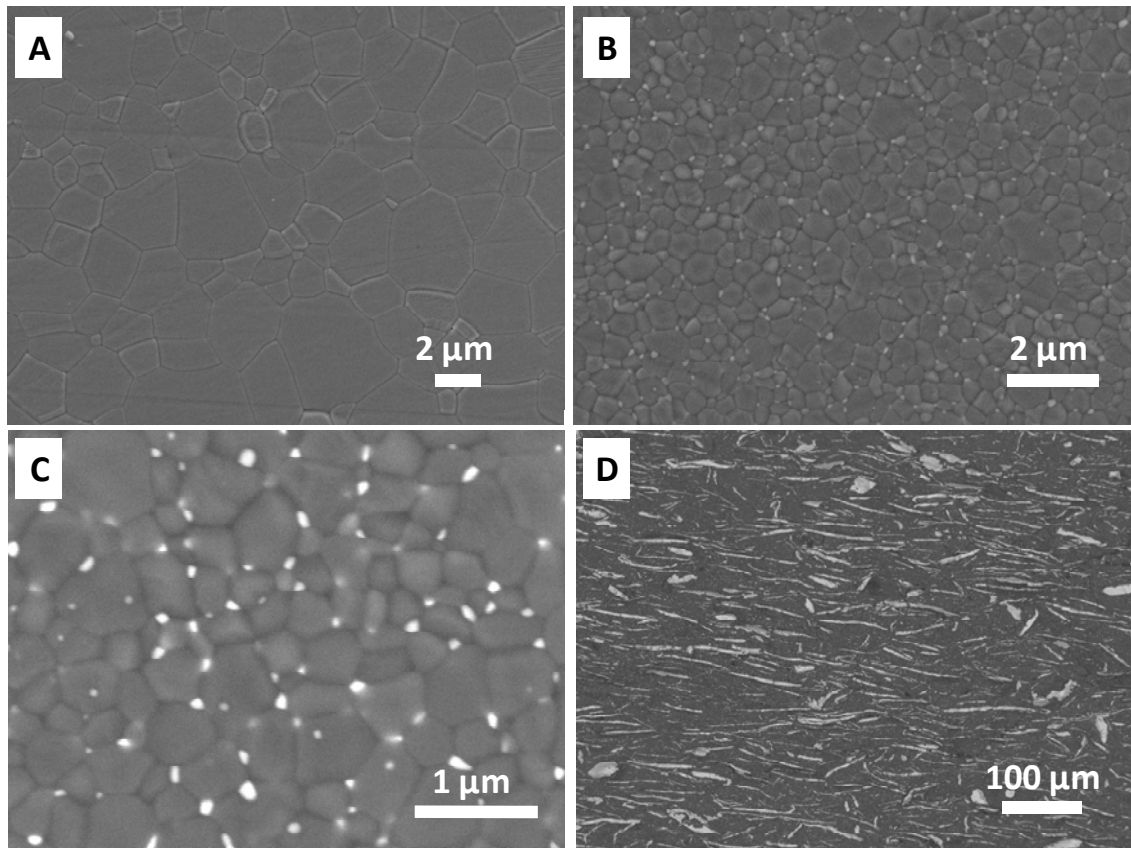


Figura 6.2. Micrografías de microscopio electrónico de barrido de las superficies pulidas y atacadas térmicamente de alúmina monolítica (A) y del compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$ (B y C). La micrografía D corresponde a la superficie de fractura del material compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2/\text{Nb}$.

Como se puede observar, estas nanopartículas se encuentran homogéneamente distribuidas de forma intergranular, situadas preferentemente en los bordes de grano o en puntos triples y con un tamaño medio $d_{50} \approx 90$ nm. Los granos de alúmina, con un tamaño medio de $d_{50} \approx 0.5$ μm , son equiaxiales y presentan una distribución amplia de tamaño de grano. Como se puede observar, el crecimiento de grano en la figura 6.2.B es mucho menor que en el caso del material monolítico de alúmina (figura 6.2.A) debido al bloqueo que ejercen sobre el crecimiento de los granos de alúmina, las partículas nanométricas de circonia. El tamaño medio de grano de la alúmina monolítica es de ≈ 2.5 μm . La figura 6.2.D corresponde a la superficie de fractura del material de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2/\text{Nb}$. En esta micrografía la fase clara corresponde a los granos de niobio molido y la fase oscura a la matriz de alúmina con las partículas nanométricas de circonia. Se puede apreciar que los granos de niobio se encuentran homogéneamente distribuidos en la matriz cerámica, así como la orientación, de forma perpendicular a la dirección de prensado.

6.4. PROPIEDADES MECÁNICAS

6.4.1. RESISTENCIA MECÁNICA, MÓDULO DE YOUNG Y DUREZA

En la tabla 6.2 se encuentran reflejados los valores obtenidos para los distintos materiales de resistencia mecánica, σ_f , módulo de Young (E) y dureza, H_v .

Material	σ_f (MPa)	E (GPa)	H_v (GPa)
Al_2O_3	520 ± 13	360 ± 4	20.0 ± 0.2
Al_2O_3-Nb	400 ± 11	345 ± 5	13.6 ± 0.5
$Al_2O_3-nZrO_2$	630 ± 18	380 ± 5	23.4 ± 0.9
$Al_2O_3-nZrO_2/Nb$	600 ± 10	340 ± 4	14.5 ± 0.5

Tabla 6.2. Propiedades mecánicas de los materiales de Al_2O_3 , $nZrO_2$ y Nb.

El valor de σ_f del compuesto $Al_2O_3-nZrO_2$ aumenta con respecto al de alúmina monolítica en un 18 % como consecuencia de reforzamiento introducido y el refinamiento de grano producido por las nanopartículas de circonita. Comparando la Al_2O_3/Nb con la $Al_2O_3-nZrO_2/Nb$, el aumento provocado en la resistencia mecánica al introducir las nanopartículas de circonita, es del 33 %. Si se comparan las mismas matrices cerámicas con sus respectivos materiales reforzados con niobio, se observa un descenso de la resistencia mecánica debido al aumento del tamaño crítico de defecto que se produce en el material como consecuencia de la adición de las partículas de niobio. Para el caso de la Al_2O_3 y la Al_2O_3/Nb el descenso es del 23 % pero para el caso de la $Al_2O_3-nZrO_2$ y la $Al_2O_3-nZrO_2/Nb$ el descenso es tan solo del 5 %.

La dureza decrece, como cabía esperar, en todos los materiales reforzados con niobio respecto a sus correspondientes monolíticos, debido al bajo valor de dureza del niobio (1.3 GPa)[7].

Los módulos de Young de los materiales compuestos siguen de forma ajustada los valores calculados mediante la regla de las mezclas teniendo en cuenta: $E_{ZrO_2} = 180$ GPa, $E_{Al_2O_3} = 400$ GPa y $E_{Nb} = 107$ GPa.

6.4.2. TOLERANCIA A LOS DEFECTOS

En la figura 6.3 se representa la resistencia mecánica frente a la carga de indentación de los distintos materiales. Las medidas de la resistencia mecánica de las muestras indentadas a diferentes cargas en esta figura, muestran la caída de resistencia producida. Cada punto representa la media y la desviación estándar de una media de 20 ensayos de indentación flexión.

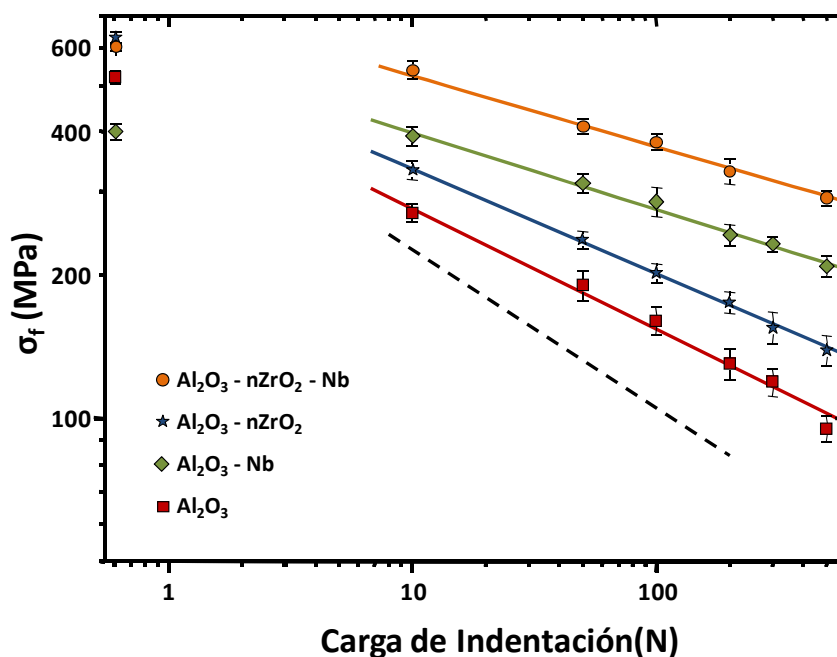


Figura 6.3. Resistencia mecánica frente a la carga de indentación para los distintos materiales de Al_2O_3 , nZrO_2 y Nb. La dependencia de $\sigma_f \propto P^{-1/3}$ está representada por la línea punteada.

Para la alúmina monolítica y el compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$, las pendientes obtenidas mediante el ajuste de mínimos cuadrados fueron 0.25 y 0.27 respectivamente, lo que implica una mínima variación de la tenacidad con el crecimiento de grieta. Sin embargo, en el caso de la $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ y la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2/\text{Nb}$, las pendientes obtenidas fueron 0.15 y 0.16 respectivamente. Estos valores indican que la reducción de la resistencia mecánica por las grietas provocadas por las indentaciones, es menor si se compara con los respectivos materiales sin niobio. Esto indica también,

que la tenacidad de estos materiales aumenta con la extensión de la grieta y presentan por tanto, un comportamiento de tipo curva-R.

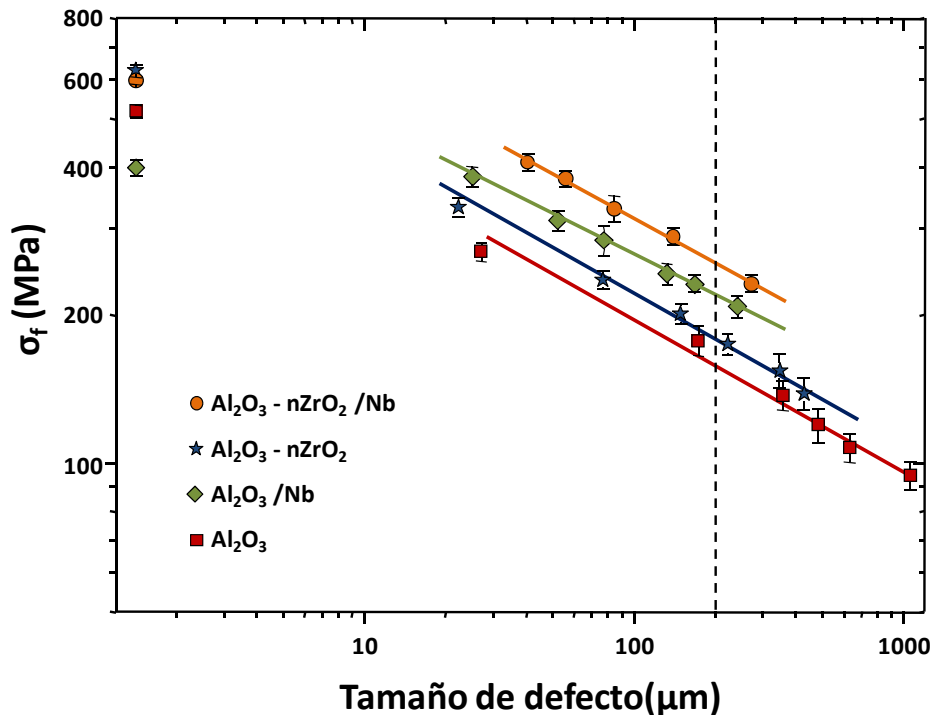


Figura 6.4. Resistencia mecánica frente al tamaño de defecto generado por la indentación para los distintos materiales.

En la figura 6.4 se representa la resistencia mecánica frente al tamaño de defecto generado por las indentaciones. Como se puede observar, para un mismo tamaño de defecto, por ejemplo $200 \mu m$, los materiales monolíticos tienen una resistencia mecánica de aproximadamente 170 MPa, mientras que en el caso del material de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ la resistencia se mantiene en 250 MPa y en 270 MPa en el caso del material de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2/\text{Nb}$, aproximadamente.

6.4.3. CURVA-R

De forma análoga al capítulo 4 se calcularon los valores de los parámetros χ y ψ de los materiales reforzados con niobio mediante la observación de las superficies de fractura impregnadas con acetato de plomo. Para los materiales monolíticos estos

parámetros se obtuvieron a partir de trabajos previos[8]. Los valores empleados se encuentran recogidos en la tabla 6.3.

Material	χ	ψ
Al_2O_3	0.07	1.05
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}$	0.08	1.29
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$	0.07	1.05
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2/\text{Nb}$	0.08	1.29

Tabla 6.3. Parámetros geométricos de los distintos materiales de Al_2O_3 , nZrO_2 y Nb.

Las curvas-R de los distintos materiales se encuentran reflejadas en la figura 6.5. A primera vista se puede apreciar la gran diferencia existente entre los materiales compuestos cerámica-metal y los materiales sin reforzamiento metálico.

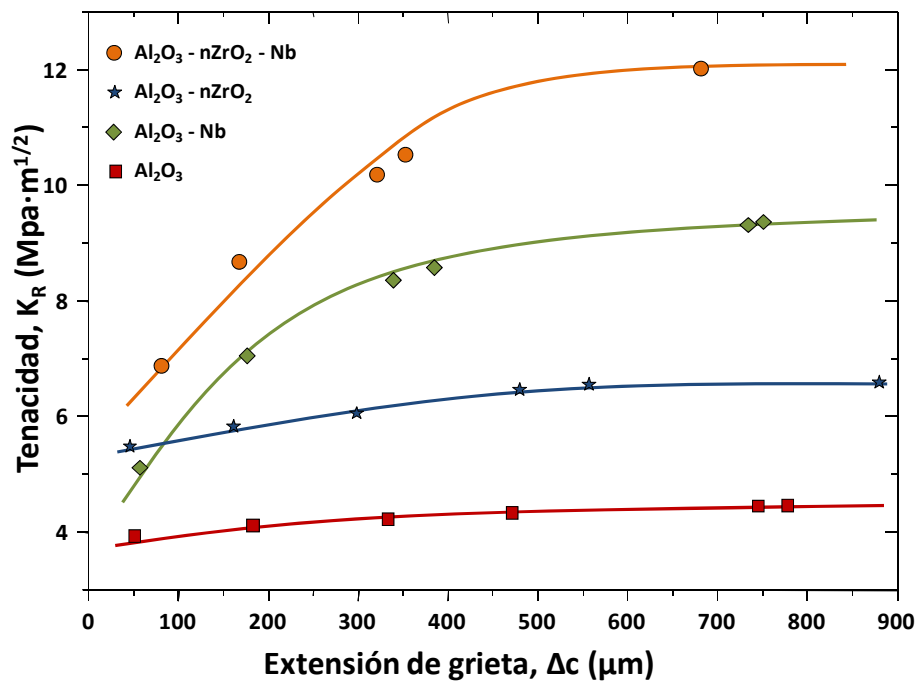


Figura 6.5. Comparación de las curvas-R de los distintos materiales de Al_2O_3 , nZrO_2 y Nb.

Para el compuesto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2/\text{Nb}$, a valores de longitud de grieta corta el factor de intensidad de tensiones al inicio de grieta es de aproximadamente $6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y éste aumenta de forma estable según aumenta la extensión de la fisura

hasta valores por encima de los $12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Por otro lado, los materiales de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$ y la alúmina monolítica sufren rotura catastrófica para valores de K_{IC} de 6 y $4.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ respectivamente. Para estos materiales, la tenacidad aumenta ligeramente en la zona de grieta corta y se mantiene después estable. Este aumento de tenacidad en la zona de grieta corta podría ser debido al puenteo producido por los granos de pequeño tamaño ($d_{50} = 2.5 \text{ }\mu\text{m}$) de estos materiales. Por otro lado, el compuesto de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ muestra una curva-R menos pronunciada que la de la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2/\text{Nb}$. Inicialmente su tenacidad es similar a la de la alúmina monolítica, sin embargo, con el crecimiento de la grieta, la tenacidad aumenta alcanzando valores de aproximadamente $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para una longitud de grieta de unas $700 \text{ }\mu\text{m}$.

La comparación entre el compuesto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$ y la alúmina monolítica, demuestra la capacidad que tienen las nanopartículas de circonita para introducir mecanismos de reforzamiento que, operando a una escala menor que la de la microestructura, aumentan la tenacidad intrínseca del material. En segundo lugar, se refleja la relevancia de las partículas metálicas de niobio molido en los compuestos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2/\text{Nb}$ a la hora de aumentar la tenacidad con el avance de la grieta, mostrando un crecimiento estable de la misma (Curva-R).

Se puede cuantificar la magnitud reforzamiento a partir de las fuerzas de tracción producidas por los ligamentos intactos de niobio que puentean las dos caras de la grieta. En este caso, donde la longitud de la zona de puenteo es pequeña comparada con las dimensiones de la muestra (puenteo a pequeña escala), la tenacidad aumenta con la propagación de grieta hasta un valor máximo de estado estacionario, K_{ss} , que se puede estimar a partir de la fracción volumétrica de partículas reforzantes interceptadas por la grieta, f , la tensión de deformación plástica del niobio, σ_y , y el radio representativo de la sección transversal, t , de las partículas metálicas, mediante la siguiente ecuación[9]:

$$\Delta K_{ss} = \sqrt{K_t^2 + Eft\sigma_y\chi} \quad (6.1)$$

Donde E es el módulo elástico del material compuesto y χ una función adimensional que representa el trabajo de ruptura. Teniendo en cuenta que la fracción volumétrica de partículas dúctiles de niobio interceptadas por la grieta es de aproximadamente $f \approx 0.12$, asumiendo que el 60% de las partículas metálicas sufrieron rotura con algún grado de deformación (dato obtenido mediante la observación por microscopía electrónica de barrido de aproximadamente 200 partículas de niobio en diferentes áreas de la superficie de fractura) y usando $\sigma_y \approx 170$ MPa para el niobio[10], $E \approx 340$ GPa, $t \approx 1.5$ μm (la mitad del espesor de las partículas de niobio molido) y $\chi \approx 2.5$ (asumiendo una óptima unión de interfase)[11], se obtiene un valor para la tenacidad en estado estacionario de aproximadamente $12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, que se encuentra en concordancia con el valor experimental obtenido.

6.4.4. INTERACCIONES GRIETA-MICROESTRUCTURA

Las micrografías de microscopio electrónico de barrido de la superficie de fractura del compuesto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2/\text{Nb}$ confirman que el alto valor de tenacidad alcanzado se debe al puenteo de grieta provocado por las partículas metálicas de niobio. En la figura 6.6 se muestra una micrografía típica de microscopio electrónico de barrido de la superficie de fractura a flexión de este material.

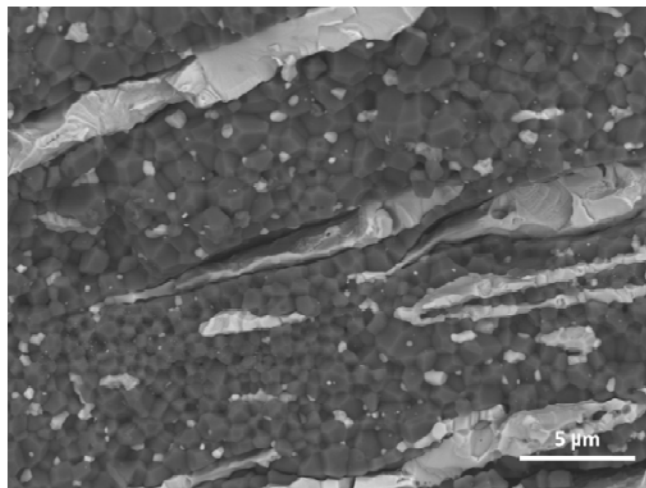


Figura 6.6. Micrografía de microscopio electrónico de barrido de la superficie de fractura de una barra sometida a flexión del compuesto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2/\text{Nb}$. La micrografía muestra fractura frágil y deformación plástica de los granos de niobio.

La matriz cerámica muestra fractura de tipo intergranular, mientras que las partículas de niobio muestran rasgos de fractura dúctil y frágil. Es importante señalar que la fractura frágil en materiales con red cúbica centrada en el cuerpo, como el niobio, viene provocada por la compresión triaxial que restringe la deformación plástica del metal[12]. Este fenómeno se acentúa también con la presencia de impurezas intersticiales, probablemente de oxígeno, y con el gran tamaño de las partículas redondeadas de niobio que son más difíciles de deformar plásticamente. En las regiones donde el niobio ha sufrido una combinación de mecanismos de fractura (dúctil y frágil), la superficie muestra regiones de rotura por clivaje y de deformación plástica.

La resistencia mecánica de la mayoría de los materiales, especialmente los materiales cerámicos frágiles, viene determinada por la resistencia que ofrecen a la formación de grietas, a partir de sus defectos, y de la subsecuente propagación de las mismas. En el material compuesto de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$, la adición de las partículas metálicas de niobio produce un descenso significativo de la resistencia mecánica (tabla 6.2) y aunque se produce un sacrificio de ésta, la tenacidad mejora de forma apreciable. Este método de reforzamiento es atractivo, ya que la fiabilidad de los materiales cerámicos durante su uso se ve mejorada de forma significativa. Sin embargo, para que este tipo de reforzamiento tenga lugar, se ha de desarrollar una zona de procesos o de puenteo lo suficientemente grande, de tal forma que se pueda alcanzar un estado estacionario de tenacidad. Para que ocurra esto es necesario que la grieta se desarrolle hasta adquirir un tamaño considerablemente mayor a las dimensiones de la microestructura. Este efecto de escala es el que da lugar al aumento de la curva-R.

En el material compuesto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2/\text{Nb}$, el aumento de la tenacidad intrínseca le proporciona una mayor resistencia al inicio de propagación de la grieta. Este aumento es debido a la diferencia existente entre los valores de los coeficientes de expansión térmica de los distintos componentes. Las tensiones de tracción que se

producen en los bordes de grano en un material monolítico de alúmina debidas a su anisotropía termoelástica, se ven disminuidas cuando las partículas nanométricas de circonita se encuentran situadas de forma intergranular. Estas nanopartículas generan tensiones compresivas internas que actúan en la interfase alúmina/alúmina reforzando los bordes de grano y disminuyendo la probabilidad de rotura intergranular[3, 13].

Los resultados obtenidos demuestran que los conceptos de nanocompuesto y reforzamiento mediante la incorporación de fases dúctiles pueden ser utilizados de forma conjunta para aumentar de forma simultánea la tenacidad y la resistencia mecánica de los materiales cerámicos. La presencia de nanopartículas intergranulares aumenta la adhesión en la frontera de grano, provocando una mayor resistencia a la iniciación de la grieta, mientras que los granos dúctiles y elongados de niobio aumentan la resistencia a su propagación (curva-R) y mejoran la tolerancia a los defectos.

6.5. DESGASTE

Para realizar el estudio del comportamiento frente al desgaste del polietileno de alto peso molecular frente a los materiales compuestos de alúmina/nano-circonita y niobio, se realizaron experimentos de manera análoga a los sistemas anteriores, evaluando el coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste mediante ensayos en modo recíproco “pin-on-flat”, como se describió en el capítulo 2. En la figura 6.7 aparecen representados los valores del coeficiente de fricción de los diferentes materiales de alúmina/nano-circonita y niobio frente a la distancia recorrida por el punzón.

Al igual que en los capítulos anteriores se observan las dos regiones de pulido de las superficies de contacto y de estabilización y como en ésta última la variación de los coeficientes se encuentra acotada en un rango de ± 0.03 , lo que vuelve a sugerir un

mismo mecanismo de desgaste continuo. En la tabla 6.4, se recogen los valores medios del coeficiente de fricción para cada sistema.

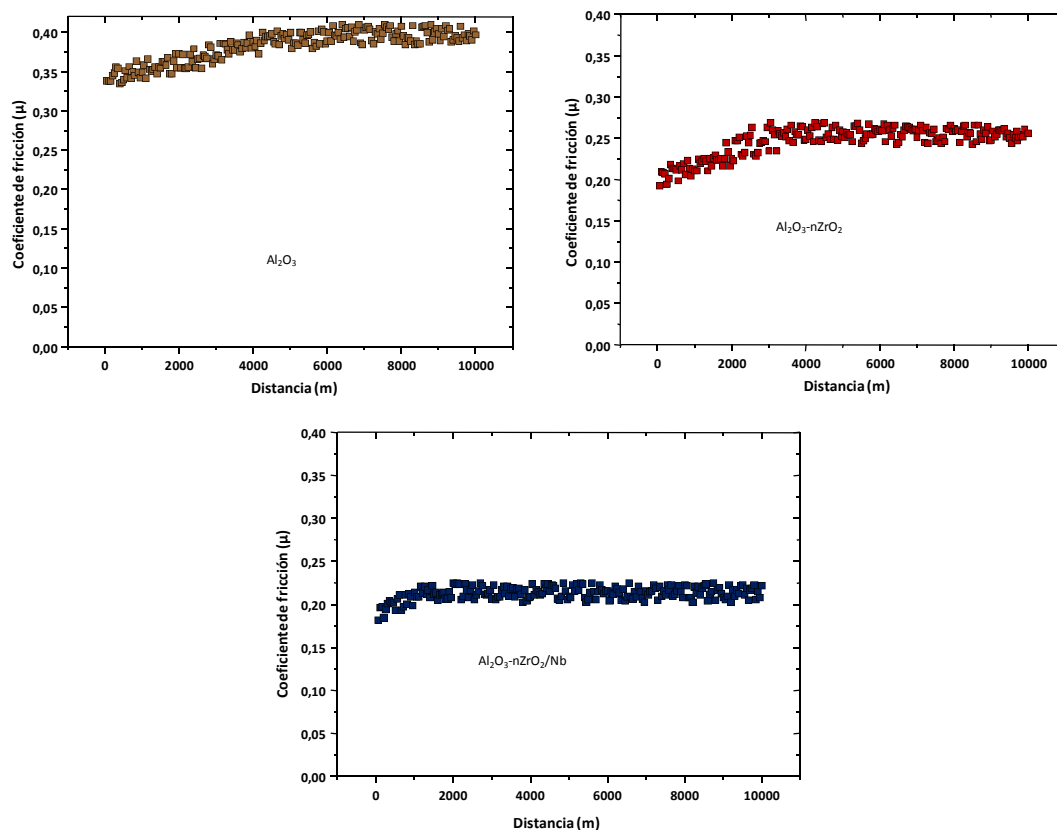


Figura 6.7. Variación del coeficiente de rozamiento para los distintos materiales frente al polietileno de alto peso molecular.

Material	Coeficiente de fricción (μ)
Al_2O_3	0.39
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$	0.25
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2/\text{Nb}$	0.22

Tabla 6.4. Coeficientes de fricción medios de los distintos materiales de alúmina, nano-circona y niobio frente al polietileno de alto peso molecular.

Nuevamente se observa la disminución del coeficiente de fricción en el material reforzado con niobio con respecto a su correspondiente material monolítico que puede ser debido a la formación de una capa de autolubricación, mientras que por otro lado cabe destacar el notable efecto producido por la incorporación de partículas

nanométricas de circona a la matriz de alúmina, donde el coeficiente de fricción disminuye casi un 50 % por este hecho.

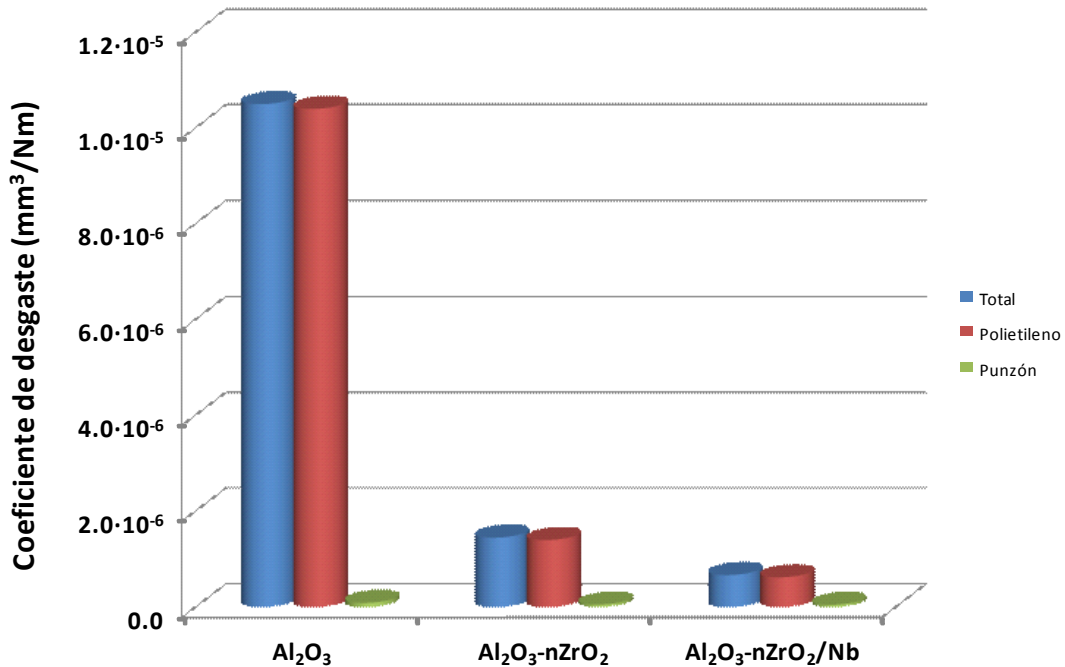


Figura 6.8. Velocidad de desgaste de los diferentes materiales de alúmina, nano-circona y niobio frente al polietileno de alto peso molecular.

En la figura 6.8 se representan los valores de la velocidad de desgaste del punzón, polietileno y total para cada material. Como se puede apreciar, las diferencias más notables se producen entre la alúmina monolítica y la reforzada con partículas nanométricas de circona. La explicación a esta disminución se puede hacer en base a la modificación de las fronteras de grano al introducirse las nanopartículas de circona. Normalmente en los materiales monolíticos de alúmina, las fronteras de grano actúan como núcleos de formación de grietas. Estas fronteras de grano se encuentran sometidas a tensiones de tracción. Otros autores han calculado el valor medio de estas tensiones para un material de alúmina con un tamaño medio de grano de aproximadamente $3 \mu\text{m}$ obteniendo valores alrededor de los 140 MPa[14], lo que favorece la propagación de la grieta a través de las mismas dando lugar a arranques y en consecuencia a un aumento del desgaste. En el caso de las partículas nanométricas de circona situadas en los bordes de grano, la componente tangencial de las tensiones

residuales refuerza la interfase alúmina-alúmina, disminuyendo la formación de microgrietas y aumentando la fuerza conductora necesaria para que la grieta comience a propagarse. Este efecto hace que se reduzca de forma considerable el arranque de los granos de alúmina en comparación con el material monolítico disminuyendo así la velocidad de desgaste, que como se observa en los resultados experimentales llega a ser de hasta un orden de magnitud.

Por otro lado la presencia de partículas de Nb produce una reducción de la velocidad de desgaste debido, como ya ha sido comentado, a un mecanismo de autolubricación.

Los valores de la velocidad de desgaste de los distintos sistemas se encuentran recogidos en la tabla 6.5.

Material	Velocidad de desgaste del punzón (mm^3/Nm)	Velocidad de desgaste del PE (mm^3/Nm)	Velocidad de desgaste total (mm^3/Nm)
Al_2O_3	$8.88 \cdot 10^{-8}$	$1.04 \cdot 10^{-5}$	$1.05 \cdot 10^{-5}$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$	$5.3 \cdot 10^{-8}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$1.45 \cdot 10^{-6}$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2/\text{Nb}$	$4.8 \cdot 10^{-8}$	$6.22 \cdot 10^{-7}$	$6.7 \cdot 10^{-7}$

Tabla 6.5. Valores de las velocidades de desgaste de los diferentes materiales de alúmina, nano-circona y niobio frente al polietileno de alto peso molecular.

BIBLIOGRAFÍA

1. Niihara, K., *New design concept of structural ceramics. Ceramic nanocomposites* Journal of the Ceramic Society of Japan, 1991. **99**(10): p. 974 - 982.
2. Sternitzke, M., *Structural ceramic nanocomposites*. Journal of the European Ceramic Society, 1997. **17**(9): p. 1061-1082.
3. Chevalier, J., et al., *Nanostructured ceramic oxides with a slow crack growth resistance close to covalent materials*. Nano Letters, 2005. **5**(7): p. 1297-1301.
4. Deville, S., et al., *Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(15): p. 2975-2982.
5. Bennison, S.J., et al., *Flaw-Insensitive Ceramics*. Philosophical Magazine Letters, 1991. **64**(4): p. 191-195.
6. Lawn, B.R., *Fracture of Brittle Solids*. 1993, New York: Cambridge University Press.
7. Smithells, C.S., *Metals Reference Book*. Vol. 3. 1967, London, UK: Butterworths.
8. Basu, D. and B.K. Sarkar, *Toughness determination of zirconia toughened alumina ceramics from growth of indentation-induced cracks*. Journal of Materials Research, 1996. **11**(12): p. 3057-3063.
9. Bencher, C.D., et al., *Toughening mechanisms in ductile niobium-reinforced niobium aluminide ($\text{Nb}/\text{Nb}_3\text{Al}$) in-situ composites*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1995. **26**(8): p. 2027-2033.
10. Cardarelli, F., *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*. - 2nd ed. 2000, London: Springer, Verlag.
11. Deve, H.E., et al., *Ductile Reinforcement Toughening Of Gamma-TiAl - Effects Of Debonding And Ductility*. Acta Metallurgica Et Materialia, 1990. **38**(8): p. 1491-1502.

12. Kajuch, J., J. Short, and J.J. Lewandowski, *Deformation And Fracture-Behavior Of Nb In Nb₅Si₃/Nb Laminates And Its Effect On Laminate Toughness*. Acta Metallurgica Et Materialia, 1995. **43**(5): p. 1955-1967.
13. Bartolome, J.F., et al., *Alumina/zirconia micro/nanocomposites: A new material for biomedical applications with superior sliding wear resistance*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(10): p. 3177-3184.
14. Todd, R.I., et al., *Neutron diffraction measurements of residual stresses in alumina/SiC nanocomposites*. Acta Materialia, 1997. **45**(4): p. 1791-1800.

7

Conclusiones

7.1. CONCLUSIONES

Del presente trabajo de tesis, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. La combinación del reforzamiento por transformación de las partículas de circona y el producido por la incorporación de partículas metálicas dúctiles mejora sustancialmente la resistencia al avance de la grieta y la tolerancia a los defectos en los materiales compuestos 3Y-TZP/Nb y $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP/Nb}$. Se ha analizado mediante un modelo teórico que el acoplamiento de estos mecanismos es mayor que la suma de los mismos de forma independiente. Esto es debido a un efecto sinérgico que produce un aumento de las interacciones entre ellos.
2. La presencia de Nb en la matriz cerámica produce un aumento de la transformación martensítica de la circona, lo que resulta en una mejora adicional en el comportamiento de tipo curva-R durante los primeros estadios de avance de la grieta. Para tamaños de grieta mayores los granos no molidos de niobio actúan como puentes elásticos que proporcionan al material un valor final de tenacidad de hasta $9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para la 3Y-TZPS/Nb y de $\approx 13 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para los compuestos ATZ-Nb y ZTA-Nb. En el caso del material de 3Y-TZPE/Nb_{Mol}, la curva-R alcanza un valor máximo de $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para extensiones de grieta mayores de $500 \mu\text{m}$.
3. La presencia de Nb reduce notablemente el proceso de envejecimiento en los compuestos 3Y-TZP/Nb y ATZ-Nb. Se ha observado mediante difracción de rayos X sobre la superficie de estos compuestos, que la transformación de circona de su fase tetragonal a monoclinica se reduce un 25 % para material de 3Y-TZPS con respecto al de 3Y-TZPS/Nb en un ensayo de envejecimiento acelerado equivalente a 80 años implantado “in vivo”. En el caso del material

de 3Y-TZPE/ Nb_{Mol} no se ha observado envejecimiento lo que resuelve el principal problema observado en los materiales de circona para aplicaciones biomédicas. En los materiales compuestos ATZ y ZTA con niobio no se observa aumento de la transformación de la circona frente al tiempo de envejecimiento. La concentración de vacantes de oxígeno en la circona tetragonal, creadas por el dopaje de Y^{3+} , disminuye por la presencia de una solución sólida de Nb^{5+} que proviene de una pequeña cantidad de Nb_2O_5 presente en los polvos iniciales de Nb. Por tanto, la presencia de esta solución sólida en la matriz de circona produce una disminución de la velocidad de difusión de vacantes que es la que gobierna la transformación de fase de la circona durante el proceso de envejecimiento.

4. Se ha conseguido disminuir el coeficiente de fricción y mejorar el comportamiento frente al desgaste de las distintas matrices cerámicas mediante la incorporación del niobio en las mismas. El sistema que muestra un menor desgaste es el de circona-polietileno, pero el envejecimiento de ésta provoca un notable aumento del desgaste. Sin embargo, la incorporación de niobio impide el envejecimiento evitando que aumente el desgaste por la generación de arranques.
5. Se ha logrado un comportamiento de tipo curva-R en la alúmina con nanopartículas de circona mediante la incorporación de partículas metálicas molidas de niobio. Con solo un 20 % en volumen, la tenacidad se incrementó de 6 a 14 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Cabe destacar que en este compuesto la resistencia mecánica aumenta (630 MPa) frente a la alúmina monolítica (520 MPa), y lo que es más importante no disminuye frente al nanocompuesto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2$ incluso después de introducir partículas de Nb de varias decenas de micras. Estos resultados demuestran que el diseño de materiales compuestos nanoestructurados reforzados con partículas metálicas micrométricas abre la posibilidad de crear nuevos materiales que posean mecanismos de

reforzamiento que actúen a diferentes escalas. En una escala más pequeña que la de la microestructura de la matriz se mejoran las propiedades intrínsecas del material. Este incremento intrínseco de la resistencia a la iniciación de la grieta da lugar a un aumento de la resistencia mecánica. Por otro lado, el mecanismo extrínseco de puenteo de grieta mediante la deformación de las partículas metálicas dúctiles, aumenta la resistencia al avance de la grieta (curva-R) y la tolerancia a los defectos. Como conclusión final se puede decir que un aumento de la resistencia mecánica y la tenacidad son compatibles en este sistema.

6. Los nuevos materiales compuestos cerámica-Nb, obtenidos mediante una optimización microestructural a diferentes escalas de integración, con un notable aumento de propiedades mecánicas, una mejora sustancial del comportamiento frente al envejecimiento acelerado respecto a los materiales cerámicos que actualmente se utilizan y un mejor comportamiento frente al desgaste, son una clara alternativa para su uso en aplicaciones biomédicas como los implantes de cadera, rodilla o espinal.

8

**Publicaciones Derivadas de la
Memoria**

PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA MEMORIA

1. Bartolome JF, Gutierrez-Gonzalez CF, Pecharroman C, Moya JS. SYNERGISTIC TOUGHENING MECHANISM IN 3Y-TZP/Nb COMPOSITES. *Acta Materialia* 2007;55:5924..
2. Moya JS, Díaz M, Gutiérrez-González CF, Diaz LA, Torrecillas R, Bartolomé JF. MULLITE-REFRACTORY METAL (Mo, Nb) COMPOSITES. *Journal of the European Ceramic Society* 2008;28:479
3. Gutierrez-Gonzalez CF, Bartolome JF. DAMAGE TOLERANCE AND R-CURVE BEHAVIOR OF Al_2O_3 - ZrO_2 -Nb MULTIPHASE COMPOSITES WITH SYNERGISTIC TOUGHENING MECHANISM. *Journal of Materials Research* 2008;23:570.
4. Bartolome JF, Gutierrez-Gonzalez CF, Torrecillas R. MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINA-ZIRCONIA-Nb MICRO-NANO-HYBRID COMPOSITES. *Composites Science and Technology* 2008;68:1392.
5. Bartolome JF, Beltran JI, Gutierrez-Gonzalez CF, Pecharroman C, Muñoz MC, Moya JS. INFLUENCE OF CERAMIC–METAL INTERFACE ADHESION ON CRACK GROWTH RESISTANCE OF ZrO_2 -Nb CERAMIC MATRIX COMPOSITES. *Acta Materialia* 2008;56:3358.
6. Gutierrez-Gonzalez CF, Torrecillas R, Moya JS, Bartolome JF. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE COMPUESTOS Al_2O_3 - ZrO_2 /Nb MICRO-NANOESTRUCTURADOS. *Anales de Mecánica de la Fractura* 2008;25:79.

Anexo I

A1.1. ANÁLISIS CUANTITATIVO DEL REFORZAMIENTO

La estimación del reforzamiento global, K_{LS} , causado por el puenteo de grieta y la transformación de fase, se obtiene simplemente aplicando el principio de superposición lineal, es decir, la suma de todas las contribuciones al reforzamiento:

$$K_{LS} = K_0 + \Delta K_T + \Delta K_b \quad (\text{Al.1})$$

Esta ecuación solo es válida para casos en los que las tensiones en punta de grieta estén en condiciones de régimen de deformación elástica, y en donde K_0 es la tenacidad intrínseca del material, ΔK_b es el término correspondiente al puenteo de grieta y ΔK_T es el término correspondiente al reforzamiento por transformación.

El reforzamiento por puenteo de grieta se puede estimar a partir del análisis de Budiansky, Amazigo y Evans[1], que proponen la siguiente ecuación para calcular el incremento de tenacidad debida este mecanismo:

$$\Delta K_b = 4 \sqrt{\frac{2}{\pi}} V_f \sigma_y \sqrt{L} \quad (\text{Al.2})$$

Donde σ_y es la distribución de tracción a través de la zona de puenteo, que es aproximadamente constante e igual a la tensión de deformación de las partículas reforzantes, V_f es la fracción volumétrica de partículas reforzantes y L es la longitud de puenteo, la cual corresponde a la distancia entre la última reforzante metálica sin fracturar y la punta de grieta (figura Al.1).

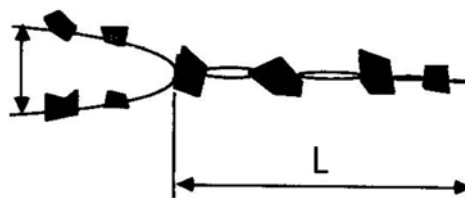


Figura Al.1. Esquema de una grieta que presenta reforzamiento por ligamentos resistentes donde L es la longitud de puenteo.

Debido a la dificultad que supone medir la distancia L de forma directa, ésta puede ser determinada mediante la observación de la curva-R del material. Como se observó anteriormente, los materiales que presentan un comportamiento de este tipo aumentan su tenacidad con la extensión de la grieta hasta un valor máximo donde se estabiliza. Este punto donde la curva-R se estabiliza corresponde a la situación en la que la grieta rompe el mismo número de ligamentos en la cola que los que se generan en la punta y por ello la tenacidad no puede seguir aumentando. En este punto la zona de procesos ha alcanzado su longitud máxima que es equivalente a la distancia de puenteo L y a partir de entonces lo único que hace es desplazarse a medida que la grieta avanza. De esta forma, " L " se corresponde con la longitud de la grieta en el punto de estabilización de la tenacidad en la curva-R.

El aumento de tenacidad debido al reforzamiento por transformación, ΔK_T , se puede estimar usando el análisis de McMeeking y Evans[2] y el de Budiansky et al.[3], utilizando la siguiente ecuación:

$$\Delta K_T = \frac{0.22E_c f \epsilon^T \sqrt{h}}{1 - \nu} \quad (\text{Al.3})$$

Donde E_c es el módulo elástico del material, f es la fracción volumétrica de partículas transformadas, ϵ^T es el incremento de volumen por transformación (4% para la 3Y-TZP), ν es el coeficiente de Poisson y h es la altura de la zona de transformación (figura Al.2).

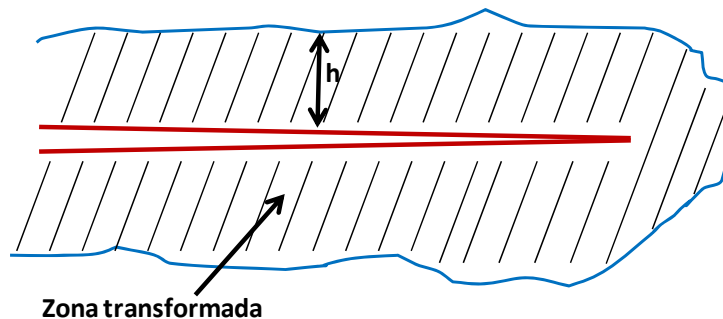


Figura Al.2. Representación esquemática de altura de la zona de transformación " h ".

Para determinar esta altura, h , se utilizó la siguiente ecuación[4, 5]:

$$h = \frac{-\sin\Theta}{2\mu} \ln\left(\frac{f-X}{f}\right) \quad (\text{Al.4})$$

Donde f es la fracción volumétrica de circona tetragonal del material sinterizado, X es la fracción de circona monoclinica en la superficie de fractura, Θ es el ángulo de difracción y μ es el coeficiente de absorción lineal del material que tiene un valor de 652.2 cm^{-1} para el caso de la 3Y-TZP[6]. Con lo cual, sustituyendo los valores adecuados en las ecuaciones anteriores se puede estimar la contribución al reforzamiento por transformación. El cálculo de la fracción de circona transformada en la superficie de fractura se realizó mediante análisis por difracción de rayos-X midiendo la intensidad de los picos, como se explicó en el apartado de envejecimiento del capítulo 2. Existen otros métodos para calcular la altura de la zona de transformación como la microscopía Raman. Mediante esta técnica se realizan análisis por rayos-X de la circona transformada en el borde de la grieta y en puntos sucesivos cada vez más alejados del borde. La distancia entre puntos es del orden de la micra y la distancia a partir de la cual no se detecta circona monoclinica, se considera como la altura de la zona de transformación. Aunque esta técnica es más precisa, la difracción de rayos-X es más sencilla, cómoda y rápida y las diferencias que se obtienen al calcular h por ambos métodos están en el orden de la unidad de micra[7].

Sustituyendo los términos anteriores en la ecuación Al.1, se obtiene:

$$K_{LS} = K_0 + \frac{0.22E_c f \epsilon^T \sqrt{h}}{1-\nu} + 4\sqrt{\frac{2}{\pi}} V_f \sigma_y \sqrt{L} \quad (\text{Al.5})$$

Si los valores obtenidos experimentalmente para el estado estacionario de la tenacidad, K_{SS} , son más elevados que los obtenidos mediante el principio de superposición lineal ($K_{SS} > K_{LS}$), se demuestra la existencia de algún mecanismo adicional de reforzamiento que ha de tenerse en cuenta en esta clase de materiales compuestos. De esta forma, se puede hacer un estudio de las posibles interacciones entre mecanismos de reforzamiento dentro del marco establecido por Amazigo y

Budiansky[8]. Este modelo propone dos parámetros de acoplamiento para calcular el nivel global de sinergia entre los mecanismos de reforzamiento. En lugar de incluir la interacción mutua dentro de los términos ΔK_T y ΔK_b , el modelo introduce un nuevo término, denominado ΔK_{sy} (reforzamiento sinérgico), el cual es función de los parámetros de acoplamiento. El primer parámetro de acoplamiento, ρ , que gobierna la interacción entre las partículas y el reforzamiento por transformación cuando ambas ocurren de forma simultánea durante el crecimiento estable de grieta, viene dado por:

$$\rho = \frac{(1 + \nu) V_f \sigma_p}{\sigma_m^c} \quad (A1.6)$$

Donde σ_p es la resistencia de las partículas metálicas y σ_m^c es la tensión media en la zona de transformación. Es importante señalar que existen dos valores límite para el valor de reforzamiento global, los cuales corresponden al valor límite superior e inferior del coeficiente ρ . El primer límite corresponde al nivel máximo de sinergia, el cual tiene lugar cuando $\rho = \infty$, y viene dado por:

$$\Lambda_{\max} = \Lambda_p \lambda_T \quad (A1.7)$$

Donde λ_T es un coeficiente de reforzamiento por transformación y Λ_p es un coeficiente de reforzamiento por puenteo modificado. Estos dos coeficientes se calculan como:

$$\lambda_T = 1 + \frac{\Delta K_T}{K_0} \quad (A1.8)$$

$$\Lambda_p = \frac{\lambda_b}{\sqrt{1 - V_f}} = \frac{1 + \frac{\Delta K_b}{K_0}}{\sqrt{1 - V_f}} \quad (A1.9)$$

El límite inferior tiene lugar cuando $\rho = 0$ y viene dado por:

$$\Lambda_{\min} = \sqrt{\Lambda_p^2 + \lambda_T^2 - 1} \quad (A1.10)$$

Finalmente para calcular el término de reforzamiento por sinergia, $\Delta K_{sy}(\rho)$, se hace uso de la gráfica de la figura Al.3 reproducida a partir de la referencia[8], el cual ha de encontrarse entre los valores Λ_{max} y Λ_{min} calculados.

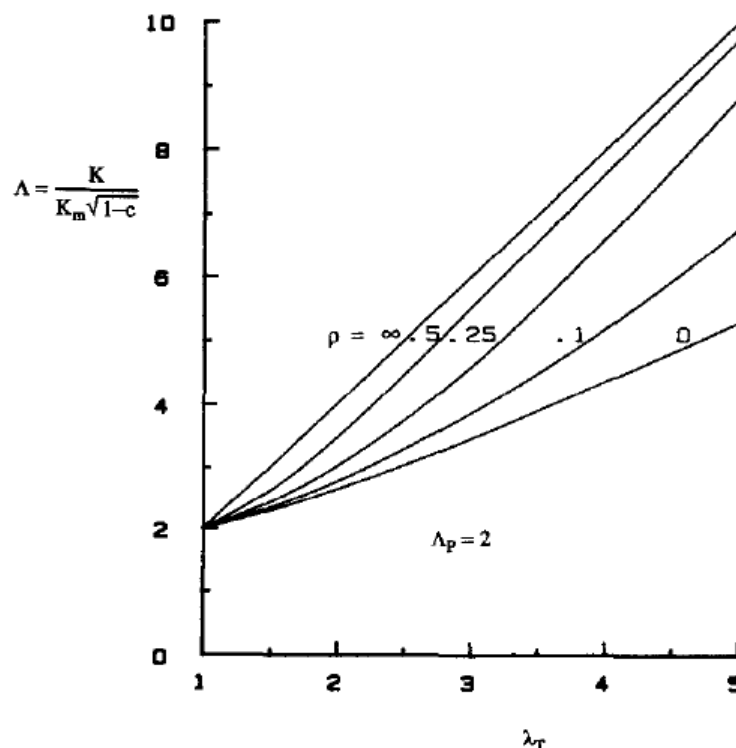


Figura Al.3. Representación del término de reforzamiento sinérgico frente al coeficiente de reforzamiento por transformación para distintos valores del parámetro de acoplamiento ρ , reproducida a partir de la referencia[8].

Amazigo y Budiansky[8] también proponen el uso de un coeficiente de acoplamiento alternativo que relaciona la altura de la zona de transformación, h y la longitud de puenteo, L . Este nuevo coeficiente de acoplamiento, η se define como:

$$\eta = \frac{h(1 - V_f)}{L} \quad (Al.11)$$

Sustituyendo los valores apropiados para cada material, se puede calcular el $\Delta K_{sy}(\eta)$ a partir de la gráfica de la figura Al.4 reproducida a partir de la referencia[8].

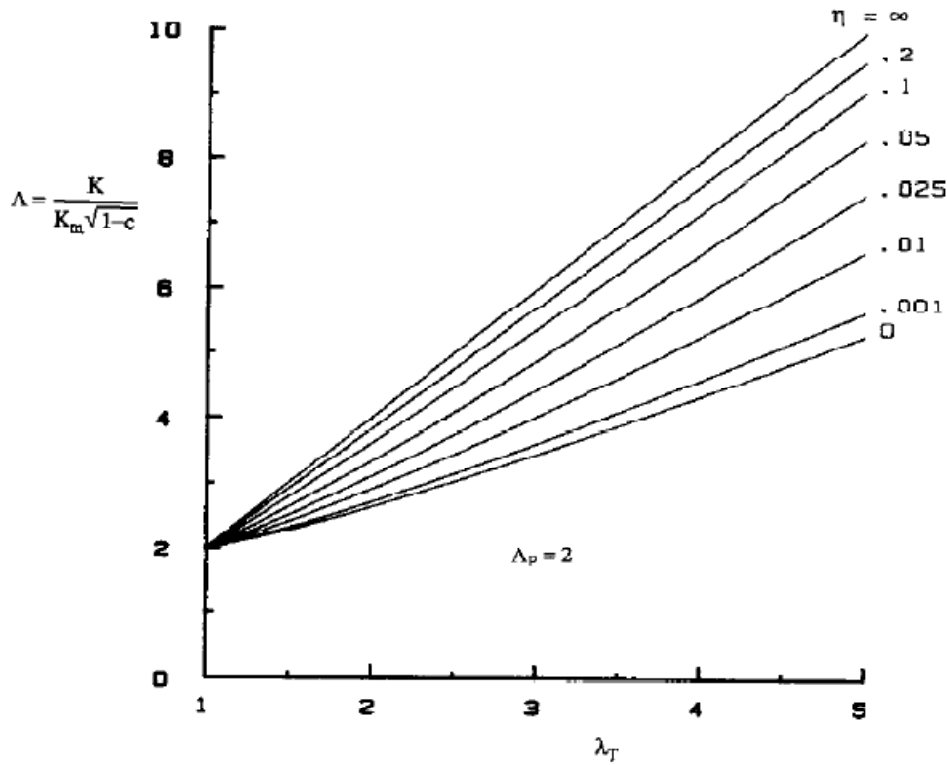


Figura A1.4. Representación del término de reforzamiento sinérgico frente al coeficiente de reforzamiento por transformación para distintos valores del coeficiente de acoplamiento η , reproducida a partir de la referencia[8].

De esta forma se podría obtener un valor teórico, K_{Th} , para el valor final de la tenacidad de la siguiente forma:

$$K_{Th} = K_{LS} + \Delta K_{sy} \quad (A1.12)$$

Este valor podría ser comparado con el valor final de tenacidad en estado estacionario (K_{ss}) de la curva-R obtenido de forma experimental y comprobar el ajuste del método teórico.

BIBLIOGRAFÍA

1. Budiansky, B., J.C. Amazigo, and A.G. Evans, *Small-Scale Crack Bridging and the Fracture-Toughness of Particulate-Reinforced Ceramics*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1988. **36**(2): p. 167-187.
2. McMeeking, R.M. and A.G. Evans, *Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials*. Journal of the American Ceramic Society, 1982. **65**(5): p. 242-246.
3. Budiansky, B., J.W. Hutchinson, and J.C. Lambropoulos, *Continuum Theory of Dilatant Transformation Toughening in Ceramics*. International Journal of Solids and Structures, 1983. **19**(4): p. 337-355.
4. Garvie, R.C., R.H.J. Hannink, and M.V. Swain, *X-Ray-Analysis of the Transformed Zone in Partially Stabilized Zirconia (PSZ)*. Journal of Materials Science Letters, 1982. **1**(10): p. 437-440.
5. Kosmac, T., R. Wagner, and N. Claussen, *X-Ray Determination of Transformation Depths in Ceramics Containing Tetragonal ZrO₂*. Journal of the American Ceramic Society, 1981. **64**(4): p. C72-C73.
6. Cullity, B.D., *Elements of X-Ray Diffraction*. 1956, Reading, MA: Addison-Wesley.
7. Mori, Y., Y. Kitano, and A. Ishitani, *X-Ray Determination of Transformation Zone Size in Toughened Zirconia Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 1988. **71**(7): p. C322-C324.
8. Amazigo, J.C. and B. Budiansky, *Interaction of Particulate and Transformation Toughening*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1988. **36**(5): p. 581-595.

Anexo II

En este anexo se presenta la tabla datos para el valor del coeficiente de intensidad de tensiones ψ , en función de la profundidad (a), longitud (c) y ángulo paramétrico (ϕ) de la grieta así como de la profundidad de la muestra (h). Tabla reproducida a partir de Raju y Newman[1].

a/c	$2\phi/\pi$	a/t			
		0.2	0.4	0.6	0.8
0.2	0	0.617	0.724	0.899	1.190
	0.125	0.650	0.775	0.953	1.217
	0.25	0.754	0.883	1.080	1.345
	0.375	0.882	1.009	1.237	1.504
	0.5	0.990	1.122	1.384	1.657
	0.625	1.072	1.222	1.501	1.759
	0.75	1.128	1.297	1.581	1.824
	0.875	1.161	1.344	1.627	1.846
	1.0	1.173	1.359	1.642	1.851
0.4	0	0.767	0.896	1.080	1.318
	0.125	0.781	0.902	1.075	1.285
	0.25	0.842	0.946	1.113	1.297
	0.375	0.923	1.010	1.179	1.327
	0.5	0.998	1.075	1.247	1.374
	0.625	1.058	1.136	1.302	1.408
	0.75	1.103	1.184	1.341	1.437
	0.875	1.129	1.214	1.363	1.446
	1.0	1.138	1.225	1.370	1.447
0.6	0	0.916	1.015	1.172	1.353
	0.125	0.919	1.004	1.149	1.304
	0.25	0.942	1.009	1.142	1.265
	0.375	0.982	1.033	1.160	1.240
	0.5	1.024	1.062	1.182	1.243
	0.625	1.059	1.093	1.202	1.245
	0.75	1.087	1.121	1.218	1.260
	0.875	1.104	1.139	1.227	1.264
	1.0	1.110	1.145	1.230	1.264

a/c	$2\phi/\pi$	a/t			
		0.2	0.4	0.6	0.8
0.6	0	0.916	1.015	1.172	1.353
	0.125	0.919	1.004	1.149	1.304
	0.25	0.942	1.009	1.142	1.265
	0.375	0.982	1.033	1.160	1.240
	0.5	1.024	1.062	1.182	1.243
	0.625	1.059	1.093	1.202	1.245
	0.75	1.087	1.121	1.218	1.260
	0.875	1.104	1.139	1.227	1.264
	1.0	1.110	1.145	1.230	1.264
1.0	0	1.174	1.229	1.355	1.464
	0.125	1.145	1.206	1.321	1.410
	0.25	1.105	1.157	1.256	1.314
	0.375	1.082	1.126	1.214	1.234
	0.5	1.067	1.104	1.181	1.193
	0.625	1.058	1.088	1.153	1.150
	0.75	1.053	1.075	1.129	1.134
	0.875	1.050	1.066	1.113	1.118
	1.0	1.110	1.062	1.107	1.112
2.0	0	0.821	0.848	0.866	0.876
	0.125	0.794	0.818	0.833	0.839
	0.25	0.740	0.759	0.771	0.775
	0.375	0.692	0.708	0.716	0.717
	0.5	0.646	0.659	0.664	0.661
	0.625	0.599	0.609	0.610	0.607
	0.75	0.552	0.560	0.560	0.554
	0.875	0.512	0.519	0.519	0.513
	1.0	0.495	0.501	0.501	0.496

BIBLIOGRAFÍA

1. Raju, I.S. and J.C. Newman, *Stress-Intensity Factors for a Wide-Range of Semi-Elliptical Surface Cracks in Finite-Thickness Plates*. Engineering Fracture Mechanics, 1979. **11**(4): p. 817-829.

Anexo III

A3.1. ENSAYOS DE PRECIPITACIÓN DE FOSFATOS DE CALCIO EN FLUIDO FISIOLÓGICO SIMULADO

Uno de los ensayos previos a los experimentos con cultivos celulares y la implantación “*in vivo*” en animales de los materiales biocompatibles, consiste en la inmersión de los mismos en un fluido fisiológico simulado para observar la posible precipitación de fosfatos de calcio sobre su superficie.

La preparación del fluido fisiológico simulado se realizó en el laboratorio siguiendo el método de Kokubo[1] para lo cual se preparó una disolución con las siguientes cantidades de diferentes compuestos añadidos en el orden indicado y posteriormente se ajustó el pH a 7.25 ± 0.02 con HCl en un litro de agua destilada:

Orden	Reactivo	Cantidad
1	NaCl	7.996 g
2	NaHCO ₃	0.350 g
3	KCl	0.224 g
4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0.228 g
5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.305 g
6	HCl	40 mL
7	CaCl ₂	0.278 g
8	Na ₂ SO ₄	0.071 g
9	NH ₂ C(CH ₂ OH) ₃	6.057 g

Tabla AIII.1. Cantidades empleadas en la preparación del fluido fisiológico simulado.

En la tabla AIII.2 se muestra la concentración de iones del fluido preparado en el laboratorio comparada con la del plasma humano.

	Concentración (mM)							
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
Fluido fisiológico	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5
Plasma humano	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5

Tabla AIII.2. Concentraciones iónicas del fluido fisiológico simulado preparado en el laboratorio y del plasma humano.

Para activar las superficies de los distintos materiales ensayados (3Y-TZPE/Nb_{Mol}, ATZ-Nb, ZTA-Nb y Al₂O₃-nZrO₂/Nb) se sumergieron discos de unos 8 mm de diámetro y 1 mm de espesor de cada material en una disolución de NaOH 0.5 M durante 24 h a 25 °C. Este método de activación genera grupos OH sobre la superficie de los materiales los cuales actúan como centros activos para la precipitación de fosfatos de calcio y ha sido ampliamente utilizado en materiales como los empleados en esta tesis[2-4].

Una vez tratadas, las muestras se sumergieron en el fluido fisiológico a 37 °C durante diferentes periodos de tiempo en contenedores de polietileno. Posteriormente fueron extraídas, lavadas con agua destilada y secadas al aire para su observación en el microscopio electrónico de barrido.

En la figura AIII.1 se observa la superficie del material compuesto de Al₂O₃-nZrO₂/Nb tras una semana en fluido fisiológico simulado. Como se puede observar, se produce un precipitado sobre la superficie de la matriz, correspondiente a un fosfato de calcio, como confirma el análisis por EDX. Por otro lado, en la figura AIII.2 se observa sobre la superficie del metal la formación de una nanoestructura porosa de niobio y sodio, formada a partir del tratamiento con NaOH y que es muy similar a las formadas con el mismo tratamiento sobre superficies bioactivas de titanio y sus aleaciones[5-7]. Godley et al.[2] han observado como esta capa constituye un paso previo a la precipitación de hidroxiapatita sobre la misma.

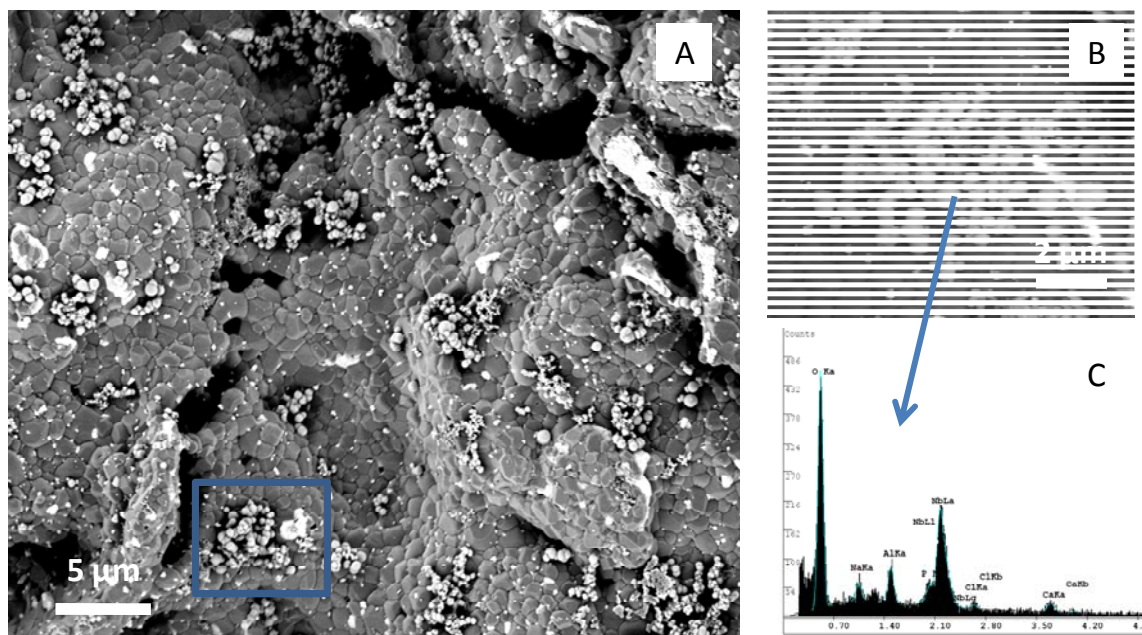


Figura AIII.1. Micrografías de microscopio electrónico de barrido de la superficie del material de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-nZrO}_2/\text{Nb}$ sobre la que se observan precipitados de fosfatos de calcio (A) vista general, (B) detalle y (C) análisis por EDX del precipitado.

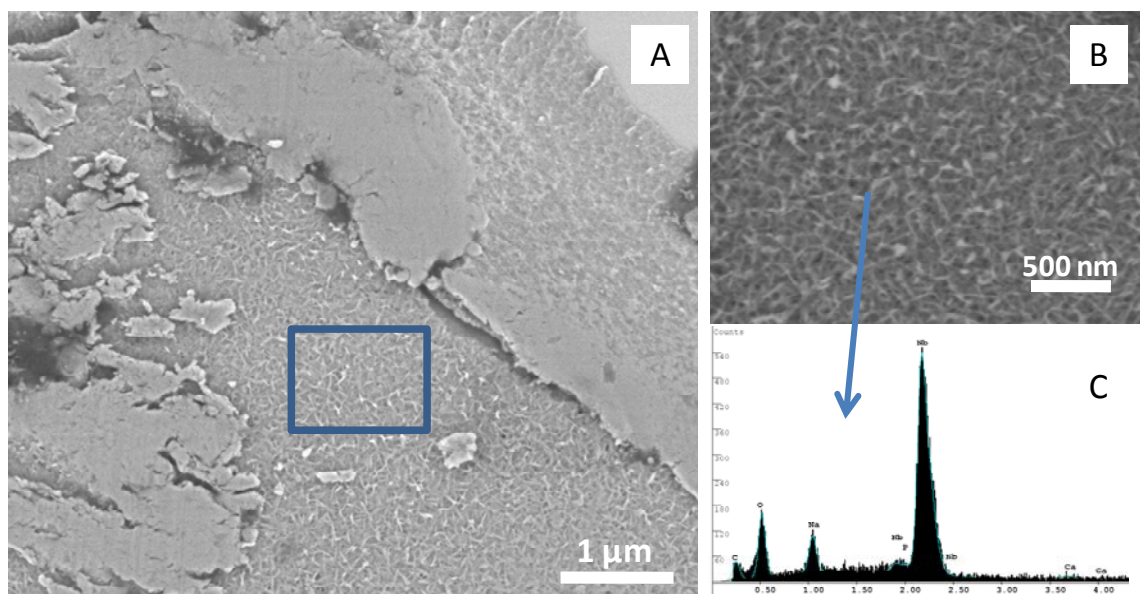


Figura AIII.2. Micrografías de microscopio electrónico de barrido de la superficie del metal de niobio sobre la que se observa la formación de una capa nanoestructurada porosa ((A) vista general, (B) detalle) compuesta por niobio y sodio según conforma el análisis por EDX (C).

BIBLIOGRAFÍA

1. Kokubo, T., et al., *Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W³*. Journal of Biomedical Materials Research, 1990. **24**(6): p. 721-734.
2. Godley, R., D. Starosvetsky, and I. Gotman, *Bonelike apatite formation on niobium metal treated in aqueous NaOH*. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 2004. **15**(10): p. 1073-1077.
3. Fischer, H., et al., *Bioactivation of inert alumina ceramics by hydroxylation*. Biomaterials, 2005. **26**(31): p. 6151-6157.
4. Uchida, M., et al., *Apatite-forming ability of a zirconia/alumina nano-composite induced by chemical treatment*. Journal of Biomedical Materials Research, 2002. **60**(2): p. 277-282.
5. Kim, H.M., et al., *Formation of bioactive functionally graded structure on Ti-6Al-4V alloy by chemical surface treatment*. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, 2000. **11**(9): p. 555-559.
6. Kim, H.M., et al., *Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment*. Journal of Biomedical Materials Research, 1996. **32**(3): p. 409-417.
7. Rosenberg, R., D. Starosvetsky, and I. Gotman, *Surface modification of a low modulus Ti-Nb alloy for use in medical implants*. Journal of Materials Science Letters, 2003. **22**(1): p. 29-32.